ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



175. BAND HEFT 3 DEZEMBER 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt

Bücherschau.

Über die experimentelle Bestimmung der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit.

Von

Theodor Förster.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 10. 35.)

Es wird gezeigt, dass bei der üblichen Methode, die Kristallisationsgeschwindigkeit einer nichtmetallischen Substanz in Röhren zu messen, der Grenzfläche keine einheitliche Temperatur zukommt. Hieraus ergibt sich zwangsläufig die Erklärung für das beobachtete Auftreten eines Gebietes konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit und eines Punktes sprunghafter Änderung. Es besteht die Möglichkeit, auch bei rasch kristallisierenden Stoffen, an denen die Messergebnisse durch unvollkommene Ableitung der Schmelzwärme verfälscht werden, den Temperaturverlauf der wahren Kristallisationsgeschwindigkeit wenigstens teilweise zu bestimmen.

In einer Röhre, die sich in einem Bad konstanter Temperatur befindet, schreitet die Kristallisation einer unterkühlten Schmelze mit gleichmässiger Geschwindigkeit fort. Diese „lineare Kristallisationsgeschwindigkeit" (K.G.) zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, die Gegenstand vieler Untersuchungen, besonders von G. Tammann und seinen Schülern, gewesen ist[1]). Mit wachsender Unterkühlung steigt die K.G. zunächst zu einem Maximalwert an, um dann wieder abzufallen (Fig. 1). Wenn die K.G den Betrag von etwa 3 mm pro Minute überschreitet, — dies ist fast bei allen Stoffen der Fall —, so ist dieses Maximum zu einem grösseren Temperaturgebiet konstanter

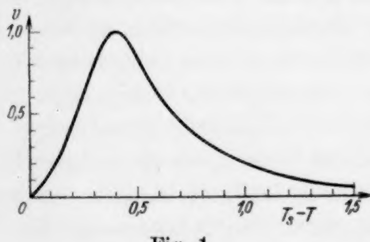


Fig. 1.

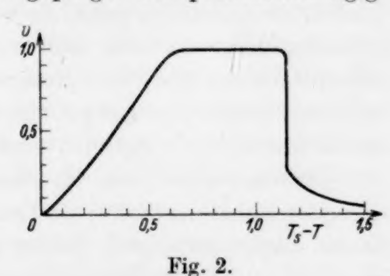


Fig. 2.

[1]) Tammann, G., Z. physik. Chem. **23** (1897) 326; **24** (1897) 152; **26** (1898) 307; **27** (1898) 585; **28** (1899) 96; **29** (1899) 51. Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 12. Siehe auch das Buch von Tammann, G., Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig: J. A. Barth 1903.

K.G. auseinandergezogen (Fig. 2). Nur bei extrem langsamer K.G. findet man ein einfaches Maximum, so etwa beim Glycerin, dessen K.G. nach den Untersuchungen von M. VOLMER und M. MARDER[1]) maximal etwa 0·1 mm pro Minute beträgt.

Während der zweite Fall offenbar die wahre Abhängigkeit der K.G. von der Temperatur darstellt, treten im ersten Falle Störungen durch die freiwerdende Schmelzwärme auf, die bei dem raschen Fortschreiten der Kristallisation nicht schnell genug abfliessen kann. Dadurch wird die Temperatur der Grenzfläche, die für den Vorgang allein massgebend ist, über die Badtemperatur erhöht und täuscht so einen anderen Verlauf vor. Dass eine solche Beeinflussung vorliegt, ist von TAMMANN zuerst erkannt worden. Es konnte jedoch bisher nicht befriedigend gezeigt werden, wie aus dem wahren Temperaturverlauf nach Art der Fig. 1 ein solcher nach Fig. 2 entsteht.

TAMMANN ging bei seinem Versuch, die eigentümliche Konstanz der K.G. innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalls zu erklären, von der Annahme aus, dass auch bei beträchtlicher Unterkühlung die Grenzfläche durch die freiwerdende Schmelzwärme bis auf den Schmelzpunkt erwärmt werde. Die konstante maximale K.G. sollte identisch sein mit der wahren K.G. bei der Schmelztemperatur. Anderseits sollte man jedoch erwarten, dass auch die wahre K.G. am Schmelzpunkt, wo feste und flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen, den Wert Null hat. So ist dies denn auch beim Glycerin, wo wegen der Langsamkeit des Vorganges die wahre K.G. beobachtbar wird, festgestellt worden.

Überdies wurde von H. POLLATSCHEK[2]) bei einer rasch kristallisierenden Substanz (Salol) die Temperatur in der Umgebung der Grenzfläche direkt gemessen. Wenn auch gegen die Auswertung dieser Messungen vielleicht Einwände erhoben werden könnten[3]), so zeigen sie doch eindeutig, dass die Grenzfläche nicht einheitlich die Schmelztemperatur besitzen kann.

Alle bisherigen Versuche, das Problem zu behandeln, gingen von der als selbstverständlich betrachteten Voraussetzung aus, dass der Grenzfläche überhaupt eine einheitliche Temperatur zukomme, d. h. dass etwaige Temperaturunterschiede auf ihr klein seien gegen den

[1]) VOLMER, M. und MARDER, M., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 97. [2]) POLLATSCHEK, H., Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 289. [3]) Die Temperatur der Grenzfläche selbst wird extrapoliert auf Grund einer Formel, welche eine konstante Temperaturverteilung über den Querschnitt zur Voraussetzung hat.

Unterschied gegenüber der Aussentemperatur. Dies ist aber nicht zutreffend. Denken wir uns etwa die Kristallisation wie üblich in einer Glasröhre vor sich gehend. Dann ist die Ableitung der freiwerdenden Schmelzwärme, da die Wärmeleitfähigkeit des Glases grössenordnungsmässig gleich derjenigen der kristallisierenden Substanz ist, vom Zentrum der Grenzfläche erheblich schlechter als vom Rande. Infolgedessen muss sich dort auch eine höhere Temperatur einstellen. Höchstens bei einer dickwandigen, engen Kapillaren könnte man von einer einheitlichen Temperatur der Grenzfläche reden, da dann praktisch der gesamte Temperaturabfall in der Wandung läge. Derartige Kapillaren sind aber zur Messung der K.G. kaum benutzt worden. Es würde bei ihrer Verwendung auch nicht leicht sein, eine konstante K.G. zu erhalten, da es einige Zeit dauern wird, bis die geringe pro Längeneinheit freiwerdende Schmelzwärme die Temperaturverteilung des stationären Zustandes hergestellt hat.

Mit der Temperatur ist auch die wahre K.G. auf der Grenzfläche nicht konstant, sondern eine Funktion $v(\varrho)$ der Entfernung ϱ von der Rohrachse. Trotzdem rückt an verschiedenen Stellen des Querschnittes die Grenzfläche in der Rohrrichtung mit gleicher Geschwindigkeit vor, indem nämlich die Kristallisation nicht an jeder Stelle des Querschnittes in der Achsenrichtung vor sich geht, sondern von Stellen höherer K.G. zu solchen niederer K.G. hingetragen wird. Die Grenzfläche ist aus diesem Grunde — auch abgesehen von der stets vorhandenen Kristallitstruktur — nicht eben, sondern gekrümmt, indem die Stellen mit der Temperatur grösster K.G. den anderen vorauseilen. Die K.G. an diesen Stellen des Querschnittes ist es auch, die sich als Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzfläche bemerkbar macht.

Nehmen wir an, der Temperaturverlauf der wahren K.G. sei so, wie er in Fig. 1 dargestellt ist. Dann ist die Stelle raschester Kristallisation bei geringen Unterkühlungen die kälteste, bei stärkerer Unterkühlung die wärmste. Wegen der nach aussen abfallenden Temperatur ist dies das eine Mal der Rand, das andere Mal das Zentrum der Kristallisationsfläche. Dazwischen ist ein Gebiet vorhanden, in dem die Temperatur des Randes schon unterhalb, die des Zentrums noch oberhalb derjenigen maximaler K.G. liegt. Diese Temperatur ist aber in einem zwischenliegenden Ringgebiet auf der Oberfläche vorhanden, das aus diesem Grunde geschwindigkeitsbestimmend wird. Innerhalb dieses Unterkühlungsbereiches bewirkt eine Temperaturänderung nur eine Verschiebung des geschwindigkeits-

bestimmenden Gebietes auf der Grenzfläche, während die Geschwindigkeit selbst die gleiche bleibt, nämlich die maximale K.G. An der oberen Grenze hat der Rand, an der unteren Grenze das Zentrum die Temperatur maximaler K.G. In dem ganzen Bereich ist die in der Zeiteinheit freiwerdende Schmelzwärme die gleiche, Rand- und Zentraltemperatur sind daher bei verschiedenen Umgebungstemperaturen diesen gegenüber um gleiche Beträge erhöht. Hieraus folgt, dass das beobachtete Temperaturintervall konstanter Geschwindigkeit gerade den Bereich wiedergibt, in dem die Temperatur der Grenzfläche örtlich verschieden ist.

Dass in den beiden Temperaturgebieten einmal der Rand, das andere Mal das Zentrum geschwindigkeitsbestimmend ist, geht übrigens schon aus lange zurückliegenden Beobachtungen von W. BORODOWSKY[1]) hervor, der die verschiedenartige Krümmung der Grenzfläche in beiden Fällen bemerkte.

Mit der gewonnenen Erkenntnis ist unsere ursprüngliche Aufgabe, die Transformationsformel zu finden, die aus dem wahren Temperaturverlauf der K.G. den durch unvollkommene Wärmeableitung gestörten herstellt, folgendermassen durchzuführen: Als Abszisse ist nicht die gemessene Aussentemperatur, sondern im ansteigenden Teil der Kurve die Temperatur des Randes, im abfallenden Teil die des Zentrums der Phasengrenzfläche zu betrachten. Wenn wir trotzdem die Aussentemperatur als Abszisse beibehalten wollen, müssen wir alle Ordinatenwerte zu höheren Temperaturen verschieben, entsprechend der Temperaturdifferenz zwischen Rand bzw. Zentrum und der Umgebung.

Es handelt sich also darum, diese Differenzen zu finden. Das zugrunde liegende Wärmeleitfähigkeitsproblem ist bei exakter Formulierung zwar im Prinzip lösbar, ergibt aber ein recht unübersichtliches Resultat in Gestalt einer unendlichen Reihe. Auf die Wiedergabe der exakten Formulierung des Problems und seiner Lösung wollen wir hier, wo es uns im wesentlichen nur auf qualitative Betrachtungen ankommt, verzichten. Statt dessen werden wir uns mit einer recht groben Schematisierung begnügen, die zwar numerische Werte nur ungenau liefern würde, aber die wesentlichen Züge des Resultats richtig wiedergibt. Eine numerische Auswertung stösst wegen der meist nicht bekannten Wärmeleitungsgrössen ohnehin auf Schwierigkeiten.

[1]) BORODOWSKY, W., Z. physik. Chem. **43** (1903) 75 (siehe dort Fig. 6).

Wir wollen annehmen, dass sowohl die Temperatur T_z des Zentrums, als auch die Temperatur T_r des Randes der kristallisierenden Substanz der Wärmeleitungsgleichung genügt.

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial T_z}{\partial t} &= k\frac{\partial^2 T_z}{\partial x^2} - s_z(T_z - T_0),\\ \frac{\partial T_r}{\partial t} &= k\frac{\partial^2 T_r}{\partial x^2} - s_r(T_r - T_0).\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

T_0 ist die Umgebungstemperatur, k der sogenannte Temperaturleitfähigkeitskoeffizient[1]), s_z und s_r sind die Koeffizienten der äusseren Leitung, welche die Wärmeableitung nach der Umgebung berücksichtigen. Genau genommen geschieht die Wärmeableitung des Zentrums zwar nicht nach dem Bad, sondern nach dem Rand der Kristallisationsfläche, und das Glied mit $(T_z - T_0)$ wäre demgemäss durch ein solches mit $(T_z - T_r)$ zu ersetzen. Jedoch würde dies die Lösung wesentlich komplizieren, ohne das Ergebnis qualitativ zu ändern.

Wir wollen den Temperaturverlauf in einem Koordinatensystem betrachten, dessen Koordinatenanfangspunkt in der Grenzfläche liegt und mit ihr fortschreitet (Geschwindigkeit v):

$$\xi = x - vt. \quad (2)$$

In dem mitbewegten Koordinatensystem ist ein stationärer Zustand vorhanden, die Temperatur ändert sich nicht mit der Zeit. Es ist also

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_\xi = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_\xi + \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t \cdot v + \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x = 0.$$

Die partiellen Ableitungen nach x gehen auf Grund der Transformationsgleichung (2) ungeändert in solche nach ξ über. Wir erhalten also nach Ausführung der Transformation die beiden Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned}k\frac{\partial^2 T_z}{\partial \xi^2} + v\frac{\partial T_z}{\partial \xi} - s_z(T_z - T_0) &= 0,\\ k\frac{\partial^2 T_r}{\partial \xi^2} + v\frac{\partial T_r}{\partial \xi} - s_r(T_r - T_0) &= 0.\end{aligned}\right\} \quad (1')$$

Da hier nur noch Ableitungen nach einer Variablen auftreten, sind dies gewöhnliche Differentialgleichungen. Die weiteren Bedingungen, denen die Lösungen $T_z(\xi)$ und $T_r(\xi)$ genügen müssen, sind folgende: Sie müssen überall stetig sein, und ihre ersten Ableitungen dürfen nur Unstetigkeiten an der Grenzfläche $\xi = 0$ besitzen, die mit der dort freiwerdenden Schmelzwärme in Beziehung stehen. Ferner muss in grosser

[1]) Dieser ist gleich der Wärmeleitfähigkeit, dividiert durch Dichte und spezifische Wärme.

Entfernung von der Grenzfläche (für grosses positives und negatives ξ) die Temperatur in beiden Fällen den Wert T_0 haben. Die diesen Bedingungen genügenden Lösungen von (1′) sind

$$\left.\begin{aligned}
&\left.\begin{aligned}
T_z(\xi) &= T_0 + (T_z(0) - T_0)\, e^{\left(-v/2k + \sqrt{v^2/4k^2 + s_z/k}\right)\xi} \\
T_r(\xi) &= T_0 + (T_r(0) - T_0)\, e^{\left(-v/2k + \sqrt{v^2/4k^2 + s_r/k}\right)\xi}
\end{aligned}\right\} \xi \leq 0, \\
&\left.\begin{aligned}
T_z(\xi) &= T_0 + (T_z(0) - T_0)\, e^{\left(-v/2k - \sqrt{v^2/4k^2 + s_z/k}\right)\xi} \\
T_r(\xi) &= T_0 + (T_r(0) - T_0)\, e^{\left(-v/2k - \sqrt{v^2/4k^2 + s_r/k}\right)\xi}
\end{aligned}\right\} \xi \geq 0.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Man verifiziert leicht, dass diese Ansätze den Differentialgleichungen (1′) genügen[1]) und auch die genannten Stetigkeitsforderungen erfüllen. Die Aneinandersetzung der Teilfunktionen für $\xi \geq 0$ und $\xi \leq 0$ ergibt bei $\xi = 0$ einen Knick, der einem Sprung in den ersten Ableitungen von T_z und T_r entspricht. Es ist nämlich

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dT_z}{d\xi}\bigg|_{\xi=+0} - \frac{dT_z}{d\xi}\bigg|_{\xi=-0} &= 2\sqrt{\frac{v^2}{4k^2} + \frac{s_z}{k}}\,(T_z(0) - T_0), \\
\frac{dT_r}{d\xi}\bigg|_{\xi=+0} - \frac{dT_r}{d\xi}\bigg|_{\xi=-0} &= 2\sqrt{\frac{v^2}{4k^2} + \frac{s_r}{k}}\,(T_r(0) - T_0).
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Um den Zusammenhang zwischen dem Sprung in der Ableitung und der frei werdenden Schmelzwärmen herzustellen, betrachten wir nochmals Gleichung (1), in der wir das Glied der äusseren Wärmeableitung weggelassen denken. Wir multiplizieren diese Gleichung mit $\frac{c}{d}\,dx$ (c spezifische Wärme, d Dichte) und erhalten

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{c \cdot T\,dx}{d} = \frac{kc}{d}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\,dx = \frac{kc}{d}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_2 - \frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_1\right),$$

wobei 1 und 2 die Endpunkte des Intervalls dx bedeuten. Diese Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen der sekundlichen Änderung des Wärmeinhalts $Q = \frac{c}{d}\,T\,dx$ in einem Zylinder vom Querschnitt 1 und der Höhe dx mit dem Unterschied der beiderseitigen Werte von $\frac{\partial T}{\partial x}$ her:

$$\frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_2 - \frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_1 = \frac{d}{kc}\frac{dQ}{dt}. \tag{5}$$

Die Wärmemenge dQ wird, da äussere Wärmeleitung als nicht vorhanden angenommen wurde, im Inneren des Intervalls hervorgebracht. Als Beziehung zwischen hervorgebrachter Wärmemenge und der Änderung des Differentialquotienten bleibt Gleichung (5) natürlich auch bestehen, wenn die Wärme keine Temperaturerhöhung hervor-

---

[1]) Vgl. auch die Rechnungen von POLLATSCHEK, H., loc. cit.

ruft, sondern abgeleitet wird. In unserem Falle liegen 1 und 2 auf beiden Seiten der Stelle $\xi = 0$ und $\frac{dQ}{dt}$ ist die pro Sekunde aus der Querschnittseinheit freiwerdenden Wärmemenge: $\frac{dQ}{dt} = \frac{rv}{d}$.
Hiermit ergibt sich aus den Gleichungen (4) und (5)

$$2\sqrt{\frac{v^2}{4k^2} + \frac{s_z}{k}}\,(T_z(0) - T_0) = 2\sqrt{\frac{v^2}{4k^2} + \frac{s_r}{k}}\,(T_r(0) - T_0) = \frac{rv}{kc}.$$

Daraus berechnen sich bei bekannter Fortschreitungsgeschwindigkeit v der Grenzfläche die Temperaturen im Zentrum und am Rande.

$$\left.\begin{aligned} T_z(0) &= T_0 + \frac{r}{c}\,\frac{1}{\sqrt{1 + 4 s_z k/v^2}}, \\ T_r(0) &= T_0 + \frac{r}{c}\,\frac{1}{\sqrt{1 + 4 s_r k/v^2}}. \end{aligned}\right| \tag{6}$$

Da wegen der schlechteren Wärmeableitung vom Zentrum aus stets $s_z < s_r$ sein wird, ist, wie zu erwarten, $T_z > T_r$. Für kleine Werte von v ($v^2 \ll ks$) gilt angenähert

$$T_z = T_0 + \frac{rv}{2c\sqrt{s_z k}}, \qquad T_r = T_0 + \frac{rv}{2c\sqrt{s_r k}}. \tag{7}$$

Für grosse Werte von v ($v^2 \gg ks$) erhält man

$$T_z = T_r = T_0 + \frac{r}{c}. \tag{8}$$

Gleichung (8) gibt eine obere Schranke für die Temperaturfälschung durch unvollkommene Wärmeableitung an. Der durch Glei-

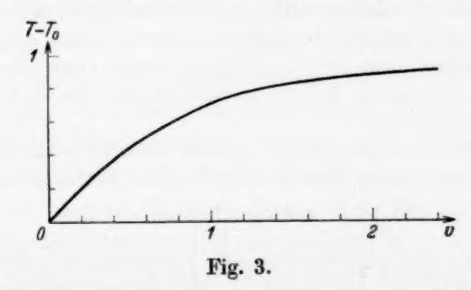


Fig. 3.

chung (6) gegebene Zusammenhang ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Auf der v-Achse ist $2\sqrt{sk}$, auf der $T - T_0$-Achse $\frac{c}{r}$ als Einheit gewählt.

Wir wollen untersuchen, unter welchen Bedingungen beide Temperaturkorrektionen vernachlässigbar sind, indem wir etwa fordern, dass die grössere von ihnen (ΔT_z) kleiner als 1° sei. Aus der ersten Gleichung (7) erhalten wir als Bedingung hierfür

$$rv/2c\sqrt{s_z k} < 1^\circ. \tag{9}$$

Hier bleibt s_z noch zu berechnen. Für die Wärmeableitung durch die Wandung eines Hohlzylinders (innerer Radius ϱ_i, äusserer Radius ϱ_a) ist

$$s = 2\,k/\pi\,\varrho_i^2 \ln(\varrho_a/\varrho_i).$$

Wenn wir die Ableitung vom Zentrum betrachten, dürfen wir hier nicht etwa $\varrho_i = 0$ setzen, was formal richtig schiene. Dem Zentrum kommt tatsächlich eine gewisse Ausdehnung zu, was wir dadurch berücksichtigen, dass wir für ϱ_i den halben inneren Rohrradius einsetzen. Oder, wenn wir die Bezeichnungen ϱ_i und ϱ_a für inneren und äusseren Radius der Kristallisationsröhre verwenden wollen, müssen wir in obiger Formel ϱ_i durch $\varrho_i/2$ ersetzen:

$$s_z = 8\,k/\pi\,\varrho_i^2 \ln(2\,\varrho_a/\varrho_i).$$

Dass sich k in gewisser Weise aus den Leitfähigkeiten der kristallisierenden Substanz und des Glases zusammensetzt, wollen wir wegen deren grössenordnungsmässiger Gleichheit nicht berücksichtigen. Setzen wir den Wert für s_z in Gleichung (9) ein, so erhalten wir

$$\frac{r v \varrho_i}{4 c k} \sqrt{\frac{\pi}{2} \ln \frac{2\,\varrho_a}{\varrho_i}} < 1. \qquad (10)$$

Während nun zwischen den numerischen Werten für v sehr grosse Unterschiede bestehen, sind die für r/c und k bei allen in Betracht kommenden Stoffen grössenordnungsmässig nur wenig verschieden. Wir wollen folgende Mittelwerte benutzen: $r/c = 100°$, $k = 2 \cdot 10^{-3}$ cm² sec⁻¹.

Damit erhalten wir, wenn wir noch v wie üblich in Millimetern pro Minute und die Radien in Millimetern ausdrücken:

$$v < 0{\cdot}5/\varrho_i \sqrt{\ln(2\,\varrho_a/\varrho_i)} \text{ mm/Min.} \qquad (11)$$

Hiermit ergibt sich beispielsweise für eine dünnwandige Röhre mit $\varrho_i \sim \varrho_a = 3$ mm:

$$v < 0{\cdot}1 \text{ mm/Min.}$$

Das langsam kristallisierende Glycerin ($v_{max} = 0{\cdot}1$ mm/Min.) liegt also, soweit unsere grobe Abschätzung Gültigkeit beanspruchen kann, gerade an der Grenze. Da Salol und Benzophenon etwa 40- bzw. 500 mal rascher kristallisieren, wären für sie im gleichen Verhältnis engere Röhren erforderlich, um eine ähnlich geringe Temperaturkorrektion zu erhalten.

An Stelle dünnwandiger Röhren können natürlich auch Kapillaren benutzt werden. So erhalten wir aus Formel (11) für $\varrho_i = 0{\cdot}1$ mm, $\varrho_a = 3$ mm:

$$v < 2{\cdot}5 \text{ mm/Min.}$$

Wir wollen nun annehmen, die Abhängigkeit der wahren K.G. von der Temperatur der geschwindigkeitsbestimmenden Stelle der Kristallisationsfläche (Rand bzw. Zentrum) habe den in Fig. 1 (S. 177) dargestellten Verlauf. Der Zusammenhang zwischen den Temperaturen vom Zentrum, Rand und Umgebung ist durch die Gleichungen (6) gegeben, in denen wir die Werte $s_z = \frac{v_{max}}{k}$ und $s_r = 16\,\frac{v_{max}}{k}$ annehmen wollen. Dass s_r soviel grösser ist als s_z, soll bedeuten, dass der Hauptteil des Wärmewiderstandes im Inneren der kristallisierenden Sub-

stanz liegt (dünnwandige Röhre). Wir erhalten dann für die Geschwindigkeit v in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur den in Fig. 4 wiedergegebenen Verlauf.

Als besonders auffällige Erscheinung zeigt sich hier, dass die scheinbare K.G. in einem gewissen Temperaturintervall (hier bei $T_s - T \sim 1{\cdot}15$) nicht eindeutig bestimmt ist, zu einer Temperatur gehören dort drei verschiedene v-Werte. Selbstverständlich wird jeweils der grössere von ihnen beobachtet, und man erhält die in Fig. 2 (S. 177) dargestellte Kurve, in der die beiden kleineren Werte unterdrückt sind. Dabei tritt die schon oben erwähnte Instabilität auf. Bei der Sprungtemperatur vermögen geringste Änderungen grosse Unterschiede in der K.G. hervorzurufen. So geschieht z. B. die Kristallisation in Richtung der Schwerkraft mit anderer Geschwindigkeit als in der entgegengesetzten.

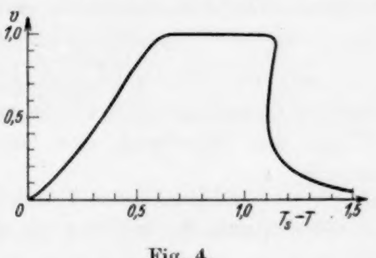


Fig. 4.

Von praktisch grösserer Bedeutung wäre es, wenn man umgekehrt aus dem Verlauf der scheinbaren K.G. den der wahren ermitteln könnte. Natürlich sind die hier abgeleiteten Transformationsgleichungen wegen der zugrunde liegenden groben Schematisierung wohl kaum dazu geeignet, aber es wurde ja oben schon erwähnt, dass keine prinzipiellen Schwierigkeiten für die Durchführung der exakteren Theorie bestehen. Diese müsste auch noch berücksichtigen, dass spezifische Wärme und Temperaturleitfähigkeit auf beiden Seiten der Grenzfläche verschiedene Werte haben. Auch wird die Leitfähigkeit keine skalare Grösse sein, sondern in der Kristallisationsrichtung und senkrecht dazu verschiedene Werte besitzen. Alle diese Grössen müssten genau gemessen werden, um durch eine umgekehrte Anwendung der genaueren Transformationsformel die Bestimmung der wahren K.G. zu ermöglichen.

Allerdings wird man auf diese Weise meist nicht den ganzen Temperaturverlauf erhalten. Bei dem oben beschriebenen Auftreten eines Sprunges in der K.G. wird ja ein Teil der Kurve, wie aus einem Vergleich der Fig. 4 und 2 hervorgeht, unterdrückt. Der ihm entsprechende Teil der ursprünglichen Kurve kann durch die Rücktransformation nicht gefunden werden. Bei weniger rasch kristallisierenden Stoffen wird es jedoch der Fall sein, dass kein Sprung auftritt, obwohl sich die Temperaturfälschung noch bemerkbar macht. In diesen

Fällen könnte durch das beschriebene Verfahren der vollständige Verlauf der wahren K.G. gefunden werden.

Ein Teil dieses Verlaufes kann übrigens durch geeignete experimentelle Methoden direkt gemessen werden, nämlich das Gebiet geringer Unterkühlung vom Schmelzpunkt bis zum Maximum der K.G. Hier ist das Fortschreiten der Grenzfläche durch die Temperatur des Randes bestimmt. Bei Verwendung von Metallröhren oder eventuell, falls dies zu spontaner Kristallisation führen sollte, äusserst dünnwandiger Glasröhren, kann dort die Badtemperatur aufrechterhalten werden, so dass die Temperaturkorrektion wegfällt.

Zur Erweiterung unserer Erkenntnisse über das Kristallwachstum wäre es wohl wünschenswert, wenn mehr experimentelles Material einer theoretischen Auswertung zugeführt werden könnte. Bisher konnte dies nur mit den Daten von Glycerin geschehen[1]). Es wäre auch für rascher kristallisierende Stoffe möglich, wenn man in der angedeuteten Weise die Fälschung der Grenzflächentemperatur berücksichtigen würde.

---

[1]) Volmer, M. und Marder, M., loc. cit.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Oktober 1935.

Die Lösungswärmen von Eisen(III)chlorid in Wasser und in Salzsäurelösungen.

Von

Walther Kangro und Rudolf Flügge.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 35.)

Es werden die Lösungswärmen von wasserfreiem Eisen(III)chlorid in Wasser und Salzsäurelösungen und die differentialen Lösungs- und Verdünnungswärmen in konzentrierteren Lösungen bei 20° bestimmt. Die Lösungswärme in Salzsäure nimmt mit steigender Säurekonzentration stark ab und lässt sich aus der Lösungswärme in reinem Wasser und der verminderten Aktivität des Wassers bis zu etwa 10%igen Lösungen mit grosser Genauigkeit berechnen. In konzentrierteren Lösungen treten infolge von Assoziation Abweichungen auf. — Ferner ergeben sich aus den Versuchen die Dichten und spezifischen Wärmen von Eisen(III)chloridlösungen bei 20°.

Die Lösungswärme von wasserfreiem Eisen(III)chlorid in Wasser ist bereits von THOMSEN[1]) und späterhin von LEMOINE[2]) bestimmt worden. In beiden Untersuchungen wird jedoch nur die Lösungswärme des wasserfreien Salzes zu einer sehr verdünnten Lösung direkt bestimmt. LEMOINE ermittelt dann aus den gemessenen Verdünnungswärmen auch die Lösungswärmen zu konzentrierteren Lösungen, maximal bis zu einer Lösung von $FeCl_3$ auf 13·9 H_2O. Ferner bestimmt LEMOINE die Lösungswärme von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Salzsäuren von verschiedener Konzentration und eine differentiale Lösungswärme in einer einmolaren Eisen(III)chloridlösung.

Es schien von Interesse, die Lösungswärmen von wasserfreiem Eisen(III)chlorid in Wasser zu verschieden konzentrierten Endlösungen erneut zu bestimmen und gleichzeitig die differentialen Lösungswärmen zu ermitteln, um so mehr, als die Werte von THOMSEN und von LEMOINE um 0·7 kcal voneinander abweichen.

Arbeitsweise. Apparatur.

Die Arbeitsweise bei unseren Messungen war die übliche: eine Glaskirsche mit Eisenchlorid wird in der Calorimeterflüssigkeit zertrümmert, nachdem der Gang der Vorperiode ermittelt worden ist,

---

[1]) THOMSEN, J., Thermochemische Untersuchungen, Bd. III. 1883. S. 288, 293.

[2]) LEMOINE, G., Ann. Chim. Physique (6) **30** (1893) 373.

die Gänge der Hauptperiode und Nachperiode werden bestimmt. Aus den drei Gängen wird nach der von W. A. Roth angegebenen Rechnungsweise die durch die Umsetzung verursachte Temperaturerhöhung berechnet.

Das Calorimeter besteht aus einem Glasstutzen von etwa 1 Liter Fassungsvermögen. Es ist von einem Weissblechmantel, der als Strahlungsschutz dient, umgeben. Calorimetergefäss und Weissblechmantel befinden sich in einem etwa 20 Liter fassenden doppelwandigen Gefäss, das mit Wasser von Raumtemperatur angefüllt ist. Die Abstände von Calorimetergefäss zum Weissblechmantel und vom Weissblechmantel zum Wassermantel betragen etwa 1 bis 1·5 cm. Das Calorimeter trägt einen Korkdeckel, die Öffnung des Wassermantels ist mit einem Filzdeckel verschlossen. Die Rührung erfolgt elektrisch. Die Temperaturen werden alle 30 Sekunden an einem genau kalibrierten Präzisions-Beckmann-Thermometer abgelesen, die Kaliberfehler werden berücksichtigt. Für Gradwert und Fadenkorrektur wird nicht korrigiert, da diese beiden Grössen durch die Eichung herausfallen. Das Calorimetergefäss wird bei allen Messungen mit genau 950 cm³ Flüssigkeit beschickt.

Die Eichung geschieht elektrisch, ebenfalls in bekannter Weise: ein Heizkörper — ein auf ein Glimmerblättchen aufgewickelter Nickelindraht, der mit einer Schutzschicht von Paraffin überzogen ist — wird über eine genau bestimmte Zeit aus einer Akkumulatorenbatterie mit Strom beschickt. Bestimmt wird die Spannung an den in die Flüssigkeit eintauchenden Enden des Nickelindrahtes, und zwar durch Kompensation gegen ein geeichtes Weston-Element. Die Zeit der Erhitzung wird mit einer genauen Stoppuhr gemessen. Aus dem bekannten Widerstand des Heizkörpers errechnet sich dann leicht die zugeführte Energiemenge.

Die angewandten Mengen Eisen(III)chlorid werden durch Wägung der Glaskirschen vor dem Versuch und Rückwägung der Splitter nach dem Versuch ermittelt. Eine Kontrolle der so gefundenen Mengen durch Titration der entstandenen Lösung mit Permanganat ergab eine Übereinstimmung auf 0·1%.

Das verwandte Eisen(III)chlorid wurde durch Einwirken von Chlor auf reines, gefälltes und geglühtes Eisen(III)oxyd bei etwa 900° hergestellt. Es sublimierte aus dem Reaktionsraum direkt in die Glaskirschen, so dass es völlig rein und wasserfrei war. Die Glaskirschen wurden abgeschmolzen. Sie enthielten ausser Eisenchlorid noch maximal 0·5 cm³ reines Chlorgas von Atmosphärendruck. Diese geringen Mengen Chlor wurden vernachlässigt.

Mögliche Fehler.

Thermometerablesung. Da die Temperaturerhöhung bei allen Versuchen etwa 1·2° betrug und auf 0·0005° abgelesen wurde, beträgt der mögliche Ablesefehler maximal 0·04%. — Wasserwert. Der Widerstand (etwa 14 Ohm) des Heizkörpers lässt sich leicht auf 0·01% bestimmen, die Spannung an den Enden des Heizdrahtes dürfte auf etwa 0·01 bis 0·02% genau zu messen sein, die Zeitmessung weist bei einer gesamten Heizdauer von 6 bis 7 Minuten und einer Zeitmessung auf etwa 0·2 Sekunden eine Genauigkeit von rund 0·05% auf. — Gehalt an Eisen(III)chlorid. Die Bestimmung der Konzentration durch Wägung ist auf 0·05% genau.

Aus diesen Einzelfehlern ergibt sich der maximale Fehler einer Einzelbestimmung zu 0·19%. Der wahrscheinliche Fehler wird höchstens 0·09% betragen.

Ergebnisse.

Zunächst wird die Lösungswärme von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid zu Lösungen von $FeCl_3 \cdot 2000$ bis 2500 H_2O bestimmt. Die Verdünnung von 2000 H_2O auf 2500 H_2O ergibt keinen merklichen Wärmeeffekt mehr. Wir erhielten im Mittel aus vier Bestimmungen bei 20·0°

$$FeCl_3 + 2000\ H_2O = FeCl_3 \cdot 2000\ H_2O + 31{\cdot}61 \pm 0{\cdot}02\ \text{kcal.}$$

Thomsen[1]) findet für die Lösungswärme in 1200 H_2O 31·68 kcal/Mol und gibt an, dass die Lösungswärme zu 928 H_2O nicht mehr verschieden von der in etwa 1700 H_2O sei.

Die Bestimmung der Lösungswärmen in geringeren Wassermengen hätte entweder einen Zusatz von weit mehr festem Eisenchlorid zu der gleichen Wassermenge von 950 cm³ erforderlich gemacht, oder aber eine weitgehende Verringerung der Wassermenge. Beiden Massnahmen stehen in experimenteller Hinsicht erhebliche Bedenken entgegen. Wir entschlossen uns daher, statt der integralen Lösungswärmen direkt nur die differentialen Lösungswärmen zu bestimmen. Aus den so erhaltenen Werten und den Verdünnungswärmen lassen sich dann die integralen Lösungswärmen berechnen.

Zur Bestimmung der differentialen Lösungswärmen wurde das Calorimetergefäss mit Eisen(III)chloridlösungen verschiedener Konzentration gefüllt, in denen dann die Kirschen mit dem wasserfreien Eisenchlorid zertrümmert wurden. Der Gehalt der angewandten Lösungen an Eisenchlorid wurde durch Titration mit Permanganat ermittelt. Die Genauigkeit dieser Bestimmungen betrug etwa 0·2%. Da auch bei diesen Messungen das Calorimeter stets mit 950 cm³ Lösung beschickt wurde, was durch Abwägen geschah, war die Kenntnis der Dichten der angewandten Lösungen erforderlich. Die Dichten bei 20° wurden daher in üblicher Weise im Pyknometer bestimmt. Aus dem Vergleich des Wasserwertes des mit den verschiedenen Lösungen gefüllten Calorimeters mit dem Wasserwerte der mit reinem Wasser gefüllten Anordnung ergaben sich ferner die spezifischen Wärmen der Eisen(III)chloridlösungen bei 20°. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

---

[1]) Thomsen, J., loc. cit.

Dichten und spezifische Wärmen.

Prozent $FeCl_3$	Mol H_2O auf 1 Mol $FeCl_3$	Dichte D_4^{20}	Spezifische Wärme
5·2	165·8	1·0424	0·935
14·4	53·51	1·1246	0·833
19·2	37·90	1·1710	0·784
21·5	32·83	1·1951	0·762
33·8	17·67	1·3350	0·663
34·1	17·44	1·3389	0·662
39·2	13·98	1·4027	0·631
45·8	10·69	1·4920	0·590
46·3	10·44	1·5008	0·586
47·8	9·827	1·5228	0·581

Differentiale Lösungswärmen von $FeCl_3$ bei 20·0°.

Prozent $FeCl_3$			Mol H_2O auf 1 Mol $FeCl_3$			Q_d kcal/Mol $FeCl_3$
Ausgangslösung	Endlösung	Mittel	Ausgangslösung	Endlösung	Mittel	
5·15	5·67	5·31	165·8	149·9	157·9	30·60
14·40	14·91	14·65	53·51	51·39	52·4	26·71
19·20	19·51	19·35	37·90	37·14	37·52	25·00
21·52	21·92	21·72	32·83	32·07	32·45	23·94
33·75	34·00	33·88	17·67	17·48	17·58	19·36
34·05	34·46	34·26	17·44	17·12	17·26	19·31
39·16	39·50	39·33	13·98	13·77	13·87	17·69
45·78	45·93	45·86	10·69	10·60	10·65	14·90
46·30	46·69	46·50	10·44	10·28	10·36	14·31

Zur Berechnung der integralen Lösungswärme Q_i aus den angegebenen Zahlen für die differentiale Lösungswärme Q_d ist die Kenntnis der differentialen Verdünnungswärmen V_d erforderlich. Die Messung der differentialen Verdünnungswärmen geschah in einem kleineren Calorimeter von 470·6 cal/Grad Wasserwert. Das Volumen der Ausgangslösung betrug stets 400 cm³. Zugesetzt wurden meist 10 g Wasser, lediglich bei der konzentriertesten Lösung in einem

Differentiale Verdünnungswärme von Eisen(III)chloridlösungen bei 20·0°.

Prozent $FeCl_3$			Mole H_2O auf 1 Mol $FeCl_3$			V_d cal/Mol H_2O
Ausgangslösung	Endlösung	Mittel	Ausgangslösung	Endlösung	Mittel	
47·5	47·2	47·35	9·94	10·12	10·03	839
47·3	46·5	46·9	10·35	10·30	10·33	795
45·7	45·0	45·35	10·70	11·03	10·87	718
39·8	39·1	39·45	13·62	14·02	13·82	495
34·5	33·8	34·15	17·13	17·62	17·38	351·4
24·9	24·4	24·65	27·2	28·0	27·6	176·8

Falle 3·703 g. Die Bestimmungen sind auf im Mittel etwa 0·15% genau. Die vorstehende Tabelle enthält die gefundenen Werte.

Die gefundenen differentialen Verdünnungswärmen werden in einer Kurve aufgetragen, aus der sich dann die entsprechenden Wärmen für die Konzentrationen, bei denen die differentialen Lösungswärmen bestimmt worden waren, ergeben.

Aus den differentialen Lösungswärmen, den entsprechenden differentialen Verdünnungswärmen und der Konzentration ergeben sich dann die folgenden integralen Lösungswärmen:

Integrale Lösungswärmen von $FeCl_3$ zu Lösungen von N Mol H_2O/1 Mol $FeCl_3$ bei 20°.

Prozent $FeCl_3$ in Lösung	N	Q_d cal	V_d cal	Q_i cal
33·88	17·58	19360	346·5	25·45
34·26	17·26	19310	351	25·37
39·33	13·87	17690	491·5	24·51
45·86	10·65	14900	732·0	22·70
46·50	10·36	14310	768·5	22·27

Lemoine bestimmt direkt die Lösungswärme zu einer Lösung mit 277 Molen H_2O und findet (umgerechnet auf moderne Atomgewichte) 30·92 kcal pro Mol $FeCl_3$. Ferner ermittelt er aus diesem Wert und den Verdünnungswärmen die nachstehenden Zahlen:

N	55·51	18·5	13·9
kcal	28·5	23·4	22·6

Diese Werte beziehen sich auf Temperaturen von 12° bis 14°, sind also nicht streng mit den von uns ermittelten vergleichbar. Trotzdem sind sie offenbar wesentlich zu klein.

Aus den so berechneten Werten für die integrale Lösungswärme Q_i errechnet sich die erste Lösungswärme ($N = 9·79$) nach einem graphisch-rechnerischen Verfahren zu etwa 21·3 kcal.

Der Wert von Lemoine — 30·92 kcal pro Mol in 277 Molen H_2O gelöst — fällt in die von uns ermittelte Kurve der Lösungswärmen annähernd hinein.

Anschliessend an die Bestimmungen der Lösungswärmen in reinem Wasser wurden sodann noch einige Messungen der Wärmetönungen in Salzsäurelösungen verschiedener Konzentration vorgenommen. Die Versuchsmethodik und die Herstellung des wasserfreien Eisen(III)chlorids waren die gleichen wie bisher. Lediglich bei den Messungen mit hochkonzentrierter Salzsäure wurde die Calorimeterflüssigkeit mit einer Paraffinölschicht bedeckt, um ein Ver-

dampfen von HCl zu vermeiden. Alle Bestimmungen wurden zu hochverdünnten Eisen(III)chloridlösungen ausgeführt — 1 $FeCl_3$ auf 1121 bis 1787 Mol H_2O —, so dass die erhaltenen Zahlen ohne weiteres mit dem Wert 31·61 kcal für 1 $FeCl_3$ auf 2000 H_2O vergleichbar sind. Wir erhielten die nachstehenden Ergebnisse:

Konzentration der HCl in Prozent	Mol H_2O auf 1 Mol $FeCl_3$	kcal pro 1 Mol $FeCl_3$
0·31	1787	31·50
3·10	1737	29·64
14·98	1524	23·54
20·66	1422	20·30
33·6	1191	11·23
35·7	1152	9·87
37·5	1121	8·88

Die Lösungswärmen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Salzsäuren verschiedener Konzentration sind bereits von LEMOINE[1]) bestimmt worden. Er erhielt die folgenden Werte (umgerechnet und auf neuere Atomgewichte korrigiert):

Konzentration der HCl in Prozent	Mol H_2O auf 1 Mol $FeCl_3$	kcal pro 1 Mol $FeCl_3$
1·81	273	31·07
3·50	263·7	29·75
10·46	252·7	29·18
20·11	239·5	24·88
20·11	238·0	25·03

Diese Zahlen von LEMOINE stimmen nicht mit unseren Werten überein. Abgesehen davon, dass LEMOINE an sich schon kleinere Wärmetönungen hätte finden müssen, da er zu wesentlich konzentrieteren Lösungen gelöst hat als wir es taten, ist der Rückgang der Lösungswärmen mit steigender Konzentration wesentlich geringer als bei uns. Ausserdem lassen sich diese Werte nicht zwanglos in eine Kurve — kcal gegen % HCl — einordnen.

Der starke Rückgang der Lösungswärmen mit steigender Konzentration der HCl ist nicht überraschend. Er rührt in der Hauptsache von der Verminderung der Aktivität des Wassers in der HCl-Lösung her. Die Hydrolyse des Eisenchlorids kommt nicht in Betracht, da sie bei den angewandten Salzsäurekonzentrationen bereits so gut wie völlig zurückgedrängt sein dürfte. In geringerem Masse könnte auch die Verminderung der Aktivität des gelösten $FeCl_3$ in Betracht gezogen werden. Endlich spielt, besonders in konzentrier-

[1]) LEMOINE, G., loc. cit.

teren Lösungen, auch die Assoziation des gelösten $FeCl_3$ oder seiner Ionen mit der HCl hinein. Diese verwickelten Verhältnisse restlos zu klären, dürfte heute wohl kaum möglich sein. Zum mindesten wären hierzu noch weitere eigens dazu angestellte Versuche erforderlich.

Um uns ein Bild darüber zu machen, wieweit lediglich die Verminderung der Aktivität des Wassers den Rückgang der Lösungswärme bedingt, haben wir die Aktivität des Wassers in Salzsäurelösungen aus den Werten für die Wasserdampfdrucke über Salzsäuren verschiedener Konzentration von M. WREWSKY, N. SAWARITZKY und L. SCHARLOFF[1]) berechnet und damit den Wert für die Lösungswärme in reinem Wasser multipliziert. Wir erhalten die folgenden Ergebnisse:

$t = 19{\cdot}95°$.

Konzentration der HCl in Prozent	kcal	Konzentration der HCl in Prozent	kcal
5·05	28·9	24·1	14·8
10·00	26·2	24·98	13·9
16·03	22·0	30·05	9·2
18·05	21·3	32·97	7·8
20·09	18·1	36·89	5·2

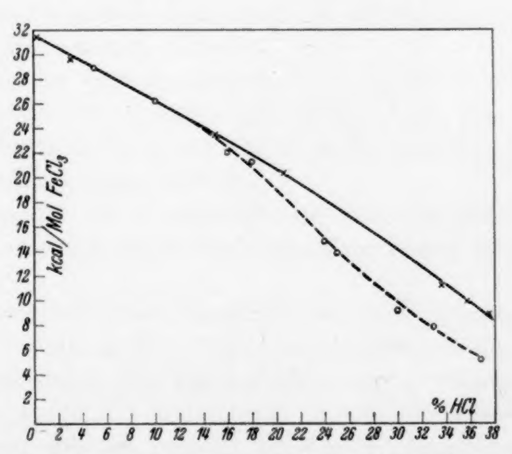


Fig. 1. Lösungswärmen von $FeCl_3$ in Salzsäurelösungen.
× — × gemessene Werte, ○ - - - ○ aus der verminderten Aktivität des Wassers berechnete Werte.

1) WREWSKY, M., SAWARITZKY, N. und SCHARLOFF, L., Z. physik. Chem. 112 (1924) 97.

In der vorstehenden Fig. 1 sind diese Werte graphisch aufgetragen (gestrichelte Kurven) und gleichzeitig auch die gemessenen Werte (ausgezogene Kurve) aufgenommen. Das Kurvenbild ergibt, dass sich die Lösungswärmen bis zu 10%igen Salzsäurelösungen aus der Lösungswärme in reinem Wasser und der Aktivität des Wassers mit genügender Genauigkeit berechnen lassen. In diesem Konzentrationsintervall scheint also nur die verminderte Aktivität des Wassers für den Rückgang der Lösungswärmen bestimmend zu sein. Bei höheren Salzsäurekonzentrationen treten Abweichungen auf: die gemessenen Lösungswärmen werden grösser als die aus der Aktivität des Wassers berechneten. Diese Abweichungen zeigen, dass in diesem Konzentrationsintervall neue chemische Umsetzungen merklich werden. Es handelt sich wohl um Assoziationen, wie sie in konzentrierteren Salzsäuren bereits wiederholt angenommen worden sind. Auch das Vorzeichen der Wärmetönung deutet auf Assoziationen hin, die exotherm verlaufen müssen.

Braunschweig, Institut für physikalische und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Über die Verhältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten in bewegter Luft.

Von

S. I. Skljarenko und **M. K. Baranajew.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 35.)

Es wurde nachgewiesen, dass die Formel:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1}{P_2}\sqrt{\frac{D_1 b_2}{D_2 b_1}}$$

das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten von Flüssigkeiten in einem Luftstrom unter gleichen Bedingungen richtig wiedergibt und daher zur Berechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit einer beliebigen Substanz (deren Diffusionskoeffizient und Dampfdruck bekannt ist) aus der einer Standardsubstanz geeignet ist.

I.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit ist im allgemeinen eine Funktion von vielen Veränderlichen. Sie wird in hohem Grade durch den Druck des gesättigten Dampfes bestimmt, doch hängt sie ausserdem noch wesentlich von den Bedingungen ab, unter welchen der Prozess sich vollzieht.

Sämtliche die Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmenden Momente können in zwei Gruppen geteilt werden: 1. die Eigenschaften der verdampfenden Substanzen, und 2. die Bedingungen, unter welchen der Verdampfungsprozess abläuft.

Die Momente der zweiten Gruppe sind sehr mannigfaltig und fügen sich schwerer einer theoretischen Berechnung als die der ersten Gruppe.

Wenn zwei Substanzen unter gleichen Bedingungen verdampfen, so wird das Verhältnis ihrer Verdampfungsgeschwindigkeiten augenscheinlich nur durch die Eigenschaften dieser Substanzen bedingt sein. Somit kann die unbekannte Verdampfungsgeschwindigkeit einer Substanz mit im übrigen bekannten Eigenschaften aus der Verdampfungsgeschwindigkeit von Eichsubstanzen unter den gleichen Bedingungen berechnet werden. Dieses Verfahren erscheint durchaus zweckmässig, da eine Reihe von Flüssigkeiten existiert, deren Verdampfungsgeschwindigkeit unter den verschiedenartigsten Bedingungen genügend erforscht ist.

Die Verhältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten in bewegter Luft sind zur Zeit noch wenig erforscht und die von verschiedenen Autoren aufgestellten Gleichungen sind rein empirischer Art[1]).

Leitner[2]) geht in dieser Beziehung etwas weiter. Er macht den Versuch, für das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten folgende Formel abzuleiten:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{P_1}{P_2}\sqrt{\frac{M_1 T_2}{M_2 T_1}}, \tag{1}$$

wo m_1 und m_2 entsprechenderweise die Verdampfungsgeschwindigkeiten der ersten und zweiten Substanz in g/sec, M_1 und M_2 die Molekulargewichte, T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen, P_1 und P_2 die Dampfdrucke der verdampfenden Substanzen bezeichnen.

Die Formel Leitners ist aus der Formel für die Geschwindigkeit des isothermen Verdampfungsprozesses im Vakuum abgeleitet[3]). Aber die für die Verdampfung im Vakuum abgeleitete Formel ist überhaupt nicht für den Vergleich der Verdampfungsgeschwindigkeiten in Luft anwendbar, insofern als sie im wesentlichen durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt werden, die bei Verdampfung in ruhiger Luft ungefähr 1000mal geringer ist als die Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum.

Der Verdampfungsprozess in bewegter Luft verläuft, wie der Versuch zeigt, ebenfalls 100mal langsamer als die Verdampfung im Vakuum; folglich spielt auch hier der langsame Diffusionsprozess eine entscheidende Rolle.

II.

Zur Lösung der Frage nach dem Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten von einer ebenen Oberfläche in bewegter Luft wenden wir die Wärmeleitungsgleichung an

$$\operatorname{div} J = C\frac{d\theta}{dt} \tag{2}$$

oder (bei Ersatz des Zeichens θ durch das Zeichen p)

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = C\frac{dp}{dt}, \tag{2a}$$

---

1) Missenard, A., Chaleur et Ind. **15** (1934) 129. Gilliland und Sherwood, Ind. Engng. Chem. **26** (1934) 516. Hoffmann, Ind. Engng. Chem. Februar 1932.

2) Leitner, Militärwiss. techn. Mitt. November 1926, S. 662.

3) Langmuir, Physik. Z. **14** (1913) 1273.

wo J die im Partialvolumen ausgedrückte Dampfmenge bezeichnet, welche durch 1 cm² der zum Strom senkrechten Oberfläche strömt. J_x, J_y und J_z entsprechen den Komponenten des Stromes in geradwinkligen Koordinaten. p ist der Partialdruck des Dampfes in einem gegebenen Punkt.

In unserem Fall ist der rechte Teil der Gleichung (2a) gleich Null (soweit der Prozess als stationär gilt). Nehmen wir nun an, dass die Achse x zu der verdampfenden Oberfläche senkrecht steht, die Achse y aber mit der Richtung des Luftstromes zusammenfällt. Wenn wir von der der ebenen Verdampfungsoberfläche parallelen Diffusionsgeschwindigkeit des Dampfes absehen, da sie, verglichen mit der Mitführungsgeschwindigkeit des Dampfes durch den Luftstrom sehr gering ist, so können wir schreiben:

$$J_z = 0, \quad \text{aber} \quad J_y = (p/B)v, \tag{3}$$

wo v die Geschwindigkeit der Luft bezeichnet und B den Barometerstand.

Die Diffusionsgeschwindigkeit in der Richtung x wird nach STEFAN[1]) auf Grund folgender Formel bestimmt:

$$J_x = -\frac{D}{B-p}\frac{\partial p}{\partial x}. \tag{4}$$

Diese Formel kann vereinfacht werden.

Bezeichnen wir mit P den Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit. Dann ist $P \gg p$; P macht für hochsiedende Flüssigkeiten nur einen geringen Teil von B aus; folglich kann in diesem Fall die Differenz $(B-p)$ in Gleichung (4) ohne erheblichen Fehler durch B ersetzt werden, was die Ableitung bedeutend vereinfacht. Der Fehler wird noch geringer, wenn $(B-p)$ durch $(B-(P/2))$ ersetzt wird, da die Grösse $P/2$ sogar für Flüssigkeiten mit mittlerer Flüchtigkeit klein gegen B ist (z. B. für Äthylalkohol bei 15° C ist $P = 32$ mm, $P/2 = 16$ mm entsprechend 2·1% von $B = 760$ mm).

Wenn wir diese Vereinfachung einführen und $(B-(P/2))$ mit „b" bezeichnen, gewinnt Gleichung (4) folgende Form:

$$J_x = -\frac{D}{b}\frac{\partial p}{\partial x}. \tag{5}$$

Wenn wir alles oben erwähnte berücksichtigen und v konstant setzen, können wir Gleichung (2a) in folgender Gestalt schreiben:

$$-\frac{D}{b}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{v}{B}\frac{\partial p}{\partial y} = 0. \tag{2b}$$

[1]) STEFAN, S.-B. Akad. Wiss. Wien II, **65** (1872) 323.

Diese Gleichung hat unter den Grenzbedingungen:

$$p\Big|_{x=0} = P \quad \text{und} \quad p\Big|_{y=0} = 0$$

folgende Lösung:

$$p_{(x,y)} = P\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{x/2\sqrt{(B/bv)Dy}} e^{-\xi^2} d\xi\right]. \tag{6}$$

Die Dampfmenge, welche durch 1 cm^2 der unmittelbar über der verdampfenden Oberfläche der Flüssigkeit liegenden Fläche diffundiert (mit anderen Worten die Verdampfungsgeschwindigkeit), bezeichnen wir durch W, dann ist

$$W = (J_x)_{x=0} = \frac{D}{b}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{x=0}. \tag{7}$$

Aus Gleichung (6) erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{P}{\sqrt{\pi \cdot B \cdot D \cdot y/vb}}. \tag{8}$$

Folglich ist:

$$W = p_0 \sqrt{D \cdot v/\pi B b y}. \tag{9}$$

Somit lässt sich das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten zweier Substanzen in einem Luftstrom unter gleichen Bedingungen für beide Substanzen durch folgende Formel ausdrücken:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1}{P_2}\sqrt{\frac{D_1 b_2}{D_2 b_1}} \tag{10}$$

wo W_1 und W_2 die Verdampfungsgeschwindigkeiten der Substanzen 1 und 2 bezeichnen, P_1 und P_2 die Dampfdrucke dieser Substanzen, D_1 und D_2 ihre Diffusionskoeffizienten und b_1 und b_2 die der ersten und zweiten Substanz entsprechenden Werte: $(B-(P/2))$.

III.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der Formel (10) auf die Berechnung des Verhältnisses der Verdampfungsgeschwindigkeiten in bewegter Luft wurde eine Versuchsanordnung konstruiert, deren Schema auf der Fig. 1 gegeben ist.

Die trockene gereinigte Luft durchstrich den Apparat mit konstanter Geschwindigkeit. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde auf Quecksilber in eine Röhre L ausgegossen. Das Niveau des Quecksilbers konnte genau reguliert werden durch Eingiessen von Wasser aus der Bürette S auf das Quecksilber im Gefäss N, welches mit der Röhre L durch eine dünne Siphonröhre verbunden war. Das Niveau der verdampfenden Flüssigkeit wurde (mit einer Genauigkeit von

0·03 mm) mit Hilfe eines Mikroskops auf konstanter Höhe gehalten. Auf die Menge der verdampften Flüssigkeit konnte man aus dem Volumen des aus der Bürette *S* in das Gefäss *N* abgelassenen Wassers schliessen. Auf diese Weise konnte die Verdampfung der verschiedenen Flüssigkeiten in einem Luftstrom von konstanter Geschwindigkeit durchgeführt und ohne Unterbrechung des Versuches die Menge der verdampften Substanz bestimmt werden. Die Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit wurde mit einem Quecksilberthermometer gemessen und mit einem Genauigkeitsgrad von ±0·1° C konstant gehalten.

Die ganze Röhre *L* war in einem Wasserthermostat *M* untergebracht. Die Geschwindigkeit der Luft wurde mit einem Rheo-

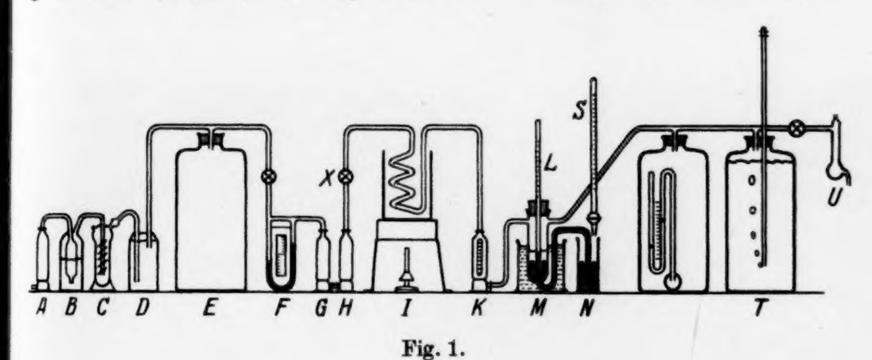
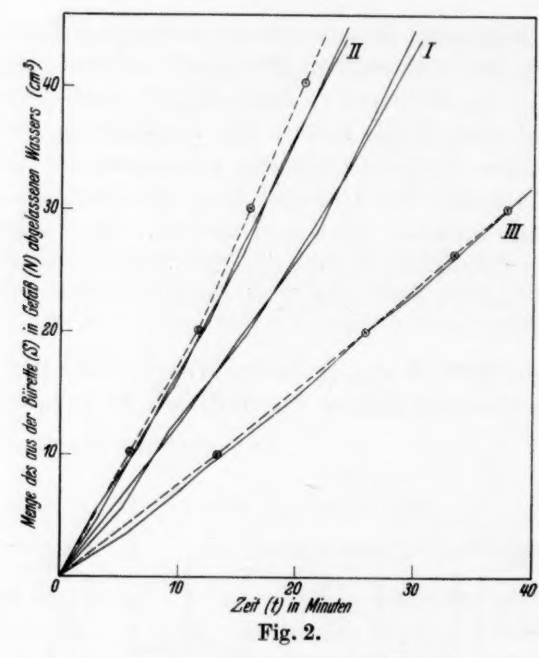


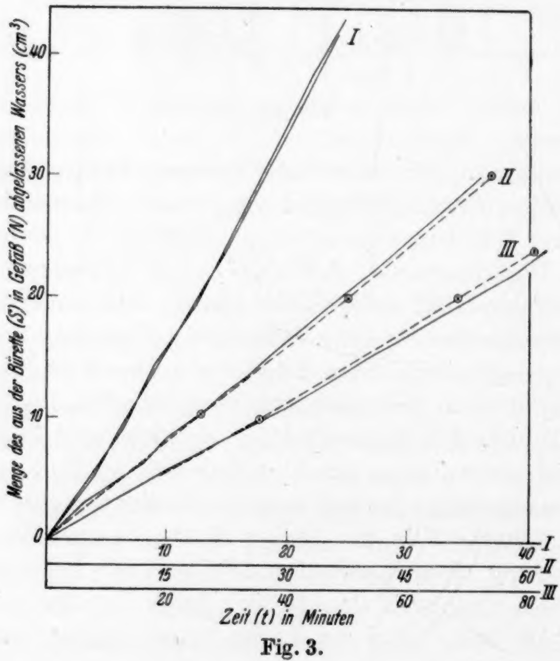
Fig. 1.

meter *F* gemessen. Die durch die Pumpe erzeugte Verdünnung wurde mit einem Genauigkeitsgrad von 0·5 mm Wassersäule durch einen Manostat *T* konstant gehalten und durch ein Wassermanometer kontrolliert. Die Apparate *A*, *B*, *C*, *D*, *G* und *H* dienten zum Reinigen und Trocknen der Luft, *E* als Puffer für das Rheometer und *L* als Erhitzungsapparat für die Luft. Mit dieser Apparatur wurden die Verdampfungsgeschwindigkeiten folgender reiner Flüssigkeiten bestimmt: Äthylalkohol, Methylalkohol, Propylalkohol, Benzol, Äthylacetat und Toluol. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Fig. 2 und 3 verzeichnet, wo längs der Abszissenachse die Zeit von Beginn des Versuches abgetragen ist und längs der Ordinatenachse die Menge des aus der Bürette *S* in das Gefäss *N* abgelassenen Wassers zur Aufrechterhaltung eines konstanten Niveaus der Flüssigkeit. Die auf diese Weise erhaltenen Punkte sind durch Geraden miteinander verbunden. Die auf Grund der Daten verschiedener Versuche für



Menge des aus der Bürette (S) in Gefäß (N) abgelassenen Wassers (cm³)
40
30
20
10
0
10
20
30
40
Zeit (t) in Minuten
II
I
III

Fig. 2.



Menge des aus der Bürette (S) in Gefäß (N) abgelassenen Wassers (cm³)
40
30
20
10
0
I
II
III
10 20 30 40 I
15 30 45 60 II
20 40 60 80 III
Zeit (t) in Minuten

Fig. 3.

ein und dieselbe Substanz unter gleichen Bedingungen erhaltenen gebrochenen[1]) Linien überschneiden sich und divergieren nur unbedeutend. Die Lage dieser Kurven gestattet ein Urteil über die Genauigkeit der Messungen und über die Fehlergrenzen des Versuches.

Die Abweichungen von 1 bis 2% lassen sich hauptsächlich durch die ungenügende „Empfindlichkeit" des Quecksilbers (die durch dessen Reibung an den Wandflächen der Röhren bedingt ist) sowie durch Irrtümer beim Kontrollieren des Niveaus der Flüssigkeit im Mikroskop erklären.

Die ausgezogene Linie I in Fig. 2 gibt die Beobachtungen an Methylalkohol, Linie II an Äthylacetat, Linie III an Äthylalkohol wieder. Die punktierten Linien (II) und (III) sind mittels Formel (10) aus den Versuchsdaten für Methylalkohol berechnet.

In Fig. 3 stellen die ausgezogenen Linien (I) die Versuchsdaten für Benzol, II für Toluol, III für Propylalkohol dar. Die punktierten Linien (II) und (III) sind für Toluol und Propylalkohol mittels Formel (10) auf Grund der Daten für Benzol berechnet.

Der Raumersparnis halber ist der Massstab längs der Abszissenachse für Toluol um das 1·5fache, für Propylalkohol um das 2fache gegenüber dem Massstab für Benzol verkürzt.

Tabelle 1.

Substanz	Die Dampfspannungen bei der Versuchstemperatur p in mm Hg	Die Diffusionskoeffizienten D_0 bei 0° C	Verhältnis d. Verdampfungsgeschwindigkeit zu der Verdampfungsgeschwindigkeit des Äthylacetats		Differenz in Prozent in bezug auf die Versuchsdaten
			nach d. Formel (10) berechnet	aus dem Versuch erhalten	
CH_3OH	86	0·1325	0·719	0·740	− 2·85
C_2H_5OH	41	0·102	0·4355	0·4420	− 1·47
C_3H_7OH	13·9	0·085	0·1685	0·1611	+ 4·6
C_6H_6	71	0·077	0·978	0·929	+ 5·28
$C_6H_5CH_3$	19·7	0·0709	0·3084	0·3077	+ 0·16
$CH_3CO_2C_2H_5$	68	0·0715	1	—	—

In der Tabelle 1 sind die Verhältnisse $W_1 : W_2$ gegeben, welche nach der Formel (10) berechnet und als Mittelwerte aus den Versuchen

[1]) Diese Linien wären gerade, wenn das Gefäss N, die Röhre L, die Verbindungsröhre und die Thermometerkugel regelmässige Zylinder darstellten.

erhalten sind. Der Anschaulichkeit halber sind die Verdampfungsgeschwindigkeiten hier in Kubikzentimeter der Flüssigkeit pro Sekunde ausgedrückt.

Zu den Berechnungen wurden die Diffusionskoeffizienten verwandt, die im Handbuch für physikalisch-chemische Werte der Technischen Enzyclopädie, Bd. 7 (russ.) angeführt sind. Die Werte für die Dampfdrucke sind demselben Werk entnommen (Bd. 5).

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, unseren aufrichtigen Dank K. W. Astachow und J. A. Mirkin für eine Reihe wertvoller Bemerkungen und Winke abzustatten. Wir drücken auch unseren tiefgefühltesten Dank Prof. N. A. Isgarischen aus für sein beständiges Interesse für diese Arbeit.

Die azeotropen und konstant verdampfenden Gemische.

Von

S. I. Skljarenko und M. K. Baranajew.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 9. 35.)

1. Es wurde eine Formel aufgestellt, welche das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten der Komponenten eines Gemisches darstellt:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{p_1}{p_2}\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\,.$$

2. Auf Grund von Verdampfungsproben in einen Luftstrom der Gemische Äthylalkohol—Wasser, Äthylalkohol—Äthylacetat, Propylalkohol—Wasser und Ameisensäure—Wasser wurde festgelegt, dass

a) die der Gleichung:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{p_1}{p_2}\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$$

entsprechenden Gemische praktisch konstant verdampfende sind,

b) dass die Gemische, bei denen die Zusammensetzung des gesättigten Dampfes bei der gegebenen Temperatur mit der Zusammensetzung der flüssigen Phase übereinstimmt (azeotrope), ihre Zusammensetzung ändern, wenn sie bei dieser Temperatur verdampfen.

I.

Bei Anwendung von Lösungsmittelgemischen ist es in einer Reihe von Fällen (z. B. in der Lackfarbenindustrie) höchst wünschenswert, über Gemische zu verfügen, deren Zusammensetzung sich während des Verdampfungsprozesses nicht ändert. Derartige Gemische werden üblicherweise „konstant verdampfende“ genannt.

In der diese Frage behandelnden Literatur ist die Ansicht sehr verbreitet, dass als konstant verdampfendes Gemisch ein bei der Verdampfungstemperatur azeotropes Gemisch erscheint, d. h. ein Gemisch, bei dem die Zusammensetzung des gesättigten Dampfes mit der der flüssigen Phase bei gegebener Temperatur übereinstimmt. Die bei Siedetemperatur unter Atmosphärendruck azeotropen Gemische werden häufig als „konstant siedende“ Gemische bezeichnet, die bei Verdampfungstemperatur azeotropen aber als „konstant verdampfende“. Eine derartige Ansicht vertreten in ihren Arbeiten

King und Smedley[1]), Robinson[2]) und Hoffmann[3]). Wie weiterhin gezeigt wird, ist dieser Standpunkt nicht richtig.

Damit die Zusammensetzung des Gemisches sich bei der Verdampfung nicht ändert, ist es nötig, dass die Verdampfungsgeschwindigkeiten der Komponenten aus dem Gemisch proportional ihren Konzentrationen im Gemisch sind. Und somit lässt sich das Verhältnis der Konzentrationen der Komponenten in einem konstant verdampfenden Gemisch durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$x_1/x_2 = W_1/W_2, \tag{1}$$

wo x_1 und x_2 die Molenbrüche der Komponenten, W_1 und W_2 die in Mol/sec ausgedrückten Verdampfungsgeschwindigkeiten der Komponenten aus dem Gemisch bezeichnen. Das Verhältnis der Konzentrationen der Komponenten des azeotropen Gemisches wird durch die Formel:

$$x_1'/x_2' = p_1/p_2 \tag{2}$$

ausgedrückt, wo p_1 und p_2 die Partialdampfdrucke der Komponenten des azeotropen Gemisches und x_1' und x_2' ihre Molenbrüche bezeichnen. Wenn $p_1/p_2 = W_1/W_2$ ist (3), so ist $x_1'/x_2' = x_1/x_2$ und somit wird das azeotrope Gemisch auch konstant verdampfend sein. Gleichung (3) gilt, wenn der im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase befindliche Dampf auf diese oder jene Weise abgeleitet wird, wie das z. B. beim Destillieren geschieht. Bei der gewöhnlichen Verdampfung jedoch in die Atmosphäre, wenn der Dampf nicht in gesättigtem Zustande erhalten werden kann, ist $p_1/p_2 \neq W_1/W_2$, weil die Verdampfungsgeschwindigkeiten der Komponenten im allgemeinen Fall den Partialdrucken ihrer Dämpfe über dem Gemisch nicht proportional sind.

Das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten (W_1/W_2) ist zur Zeit noch wenig erforscht, sogar für reine, unter gleichen Bedingungen verdampfende Substanzen.

Auf Grund der klassischen Ansichten Stefans[4]) und Winkelmanns[5]) haben wir[6]) die Formel für die Berechnung des Verhältnisses der Verdampfungsgeschwindigkeiten der reinen Komponenten beim

[1]) King und Smedley, J. physic. Chem. **28** (1924) 1265. [2]) Robinson, E., J. physic. Chem. **36** (1932) 658 bis 683. [3]) Hoffmann, H., Ind. Engng. Chem. Februar 1932. [4]) Stefan, S.-B. Akad. Wiss. Wien II **65**, (1872) 125. Ann. Physik **17** (1882) 550; **41** (1890) 323. [5]) Winkelmann, Ann. Physik **22** (1884) 1; **23** (1884) 203; **26** (1885) 105; **39** (1889) 93. [6]) Skljarenko und Baranajew, „Über die Verhältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten in bewegter Luft". Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 195.

nichtstationären Prozess der Verdampfung ebenso wie in einen Luftstrom abgeleitet und fanden

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1}{P_2} \sqrt{\frac{D_1(B-P_2/2)}{D_2(B-P_1/2)}}, \qquad (4)$$

wo W_1 und W_2 die Verdampfungsgeschwindigkeiten (in Mol/sec), P_1 und P_2 die Drucke der gesättigten Dämpfe (in Millimeter), D_1 und D_2 die Diffusionskoeffizienten der Dämpfe der verglichenen Substanzen in cm^2/sec, B den Barometerstand (in Millimeter) bezeichnen.

Die Verhältnisse beim Verdampfen aus dem Gemisch kommen für jede Komponente den Verdampfungsbedingungen für die reine Substanz sehr nahe, da die Anwesenheit der Moleküle der zweiten Komponenten in der gasförmigen Phase keinen grossen Einfluss ausüben kann, sofern es sich um niedrige Drucke bzw. Partialdrucke der Dämpfe handelt. Somit vollzieht sich die Diffusion der Dämpfe jeder der Komponenten, und folglich auch ihre Verdampfung aus der Flüssigkeit, mit fast derselben Geschwindigkeit, mit welcher jede Komponente in reiner Form verdampfen würde, wenn ihr Dampfdruck gleich dem Partialdruck in dem gegebenen Gemisch wäre.

Dann wird sich das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten der Komponenten W_1/W_2 nach der Formel (4) so ausdrücken lassen:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}, \qquad (4a)$$

wo p_1 und p_2 die Partialdrucke der Komponenten des Gemisches und D_1 und D_2 ihre Diffusionskoeffizienten bezeichnen.

Das Korrektionsglied $\sqrt{\frac{B-(P_2/2)}{B-(P_1/2)}}$, das in der Formel (4), die die Anwesenheit der Moleküle der verdampfenden Substanz in Luft berücksichtigte zum Ausdruck brachte, lassen wir hier weg und berücksichtigen auch nicht die Anwesenheit der Moleküle der zweiten Komponenten in Luft.

Aus den Gleichungen (1) und (4a) ersehen wir, dass für das konstant verdampfende Gemisch:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \qquad (5)$$

gilt.

II.

Die Versuche über die Verdampfung der Gemische wurden in dem Apparat ausgeführt, welcher auch zur Bestimmung der Verhältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten reiner Flüssigkeiten

diente; er ist ausführlich in unserer vorhergehenden Arbeit[1]) beschrieben.

Zur Messung der Dicke der Schicht der Flüssigkeit diente eine von aussen an der Röhre L befestigte Skala. Die Genauigkeit der Messung der Volumenänderungen der Flüssigkeit überstieg im allgemeinen nicht 2 bis 3%; es war auch keine grössere Genauigkeit erforderlich, da der Verlauf der Kurven die Änderung der Zusammensetzung der Gemische beim Verdampfen wiedergaben, nur qualitativ verfolgt zu werden brauchte.

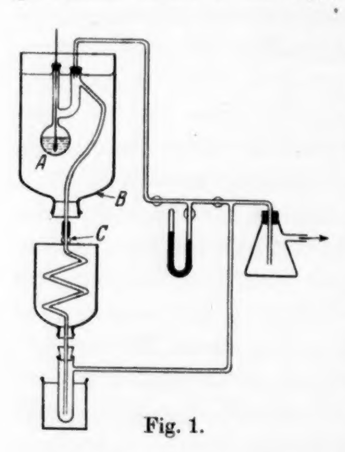


Fig. 1.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von Dampf und flüssiger Phase bei konstanter Temperatur diente der in der Fig. 1 dargestellte Apparat.

75 cm³ des Gemisches wurde in einen Kolben A eingeführt. Der Thermostat B wurde bis zu einer Temperatur erhitzt, welche um 1° die Temperatur überstieg, bei der die Destillation durchgeführt wurde (38° für das System $HCOOH-H_2O$ und 23·8° für das System $C_2H_5OH-CH_3COOC_2H_5$); es wurden im ganzen etwa 1·5 cm³ des Gemisches abdestilliert. Die Zusammensetzung des Restes änderte sich dabei sehr unbedeutend. Die Zusammensetzung des Destillats und des Restes wurde für das System $C_2H_5OH-CH_3COOC_2H_5$ mittels des ABBEschen Refraktometers für das System $HCOOH-H_2O$ durch Titration bestimmt.

III.

A. Zur Untersuchung des Verhaltens azeotroper Gemische beim Verdampfen wurden folgende Systeme gewählt:

1. Äthylalkohol 28·2 Molproz., Äthylacetat 71·8 Molproz. bei 23·8° C mit p max = 100 mm Hg[2]).

2. Propylalkohol 39·2 Molproz., Wasser 60·8 Molproz. bei 30·4° C mit p max = 46 mm Hg[3]).

---

1) SKLJARENKO und BARANAJEW, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 195.
2) WADE und MERRIMAN, J. chem. Soc. London **99** (1911) 997. MERRIMAN, J. chem. Soc. London **103** (1913) 628; 1790. 3) WREWSKI, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **4** (1910) 702.

3. Ameisensäure 63·0 Gewichtsproz., Wasser 37·0 Gewichtsproz. bei 38·0° C mit p min = 37·5 mm Hg[1]).

Das Gemisch wurde in ein Gefäss L eingegossen mit einer Schichtdicke von 8 mm. Nach Verdampfen von $^1/_4$ der Schicht wurde der

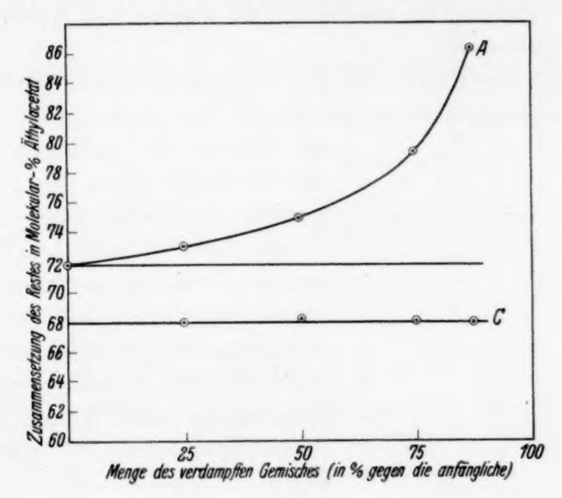


Fig. 2.

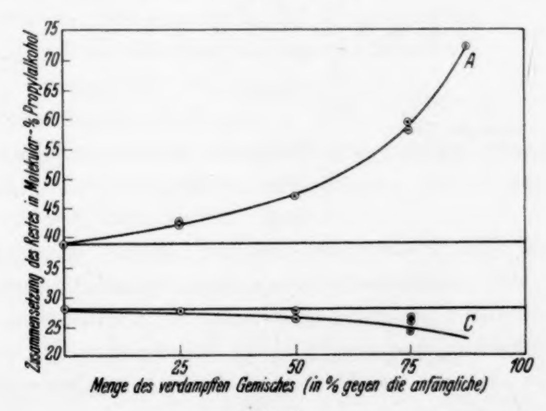


Fig. 3.

Rest in einer Glasampulle aufgefangen, welche danach zugeschmolzen und zur Untersuchung der Zusammensetzung aufbewahrt wurde. Darauf wurde der Versuch wiederholt und fand nach Verdampfen

[1]) Konowalow, „Über den Dampfdruck der Lösungen" (1884) (russ.). (Neue Ausgabe der Akad. d. Wiss. USSR., 1928.)

der Hälfte der Schicht seinen Abschluss. In den nachfolgenden zwei Versuchen verdampften auf entsprechende Weise $^3/_4$ und $^7/_8$ der Schicht. Der nicht verdampfte Teil des Gemisches wurde in allen Fällen einer Analyse (mittels Titration oder mit Hilfe des Refraktometers) unterworfen. In einigen Fällen wurden zur Kontrolle beide Methoden angewandt.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 2, 3, und 4 (Kurve *A*) dargestellt; längs der Abszissenachse ist die Menge des verdampften Gemisches (in Prozent der anfänglichen) längs der Ordinatenachse die Zusammensetzung des Restes abgetragen.

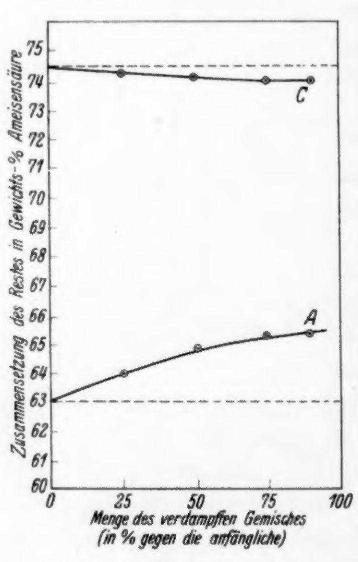


Fig. 4.

B. Zur Prüfung der Formel (5) wurden Gemische derselben Komponenten genommen wie für die Verdampfung der azeotropen Gemische, und ausserdem noch ein Gemisch von Äthylalkohol mit Wasser bei einer Temperatur von 29°. Bei dieser Temperatur geben Äthylalkohol und Wasser kein azeotropes Gemisch. Die Versuche wurden ebenso durchgeführt wie die der Verdampfung der azeotropen Gemische.

Die Näherungswerte[1]) der Partialdampfdrucke der Komponenten in den Gemischen von Äthylalkohol und Äthylacetat bei 23·8° C und Ameisensäure und Wasser bei 38·0° C, deren Kenntnis für die Berechnung der Zusammensetzung der konstant verdampfenden Gemische nach der Formel (5) notwendig ist, wurden von uns in dem oben beschriebenen Apparat (Fig. 1) bestimmt. Für das System Propylalkohol—Wasser bei 30·4° C sind die Dampfspannungen nach Wrewski[2]) benutzt worden.

4. Die Partialdampfdrucke der Komponenten des Systems Äthylalkohol—Wasser sind für eine Temperatur von 29° mittels des Kirejewschen Nomogramms[3]) nach den von Wrewski für die

[1]) Mit einem Genauigkeitsgrad bis ± 0·5 mm der Quecksilbersäule.
[2]) Wrewski, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 4 (1910) 702. [3]) Kirejew, J. angew. Chem. (russ.) 7, I—II (1934) 1.

Temperatur von 59·81° und 39·46° bestimmten Dampfdrucken berechnet.

Auf Grund dieser Daten wurde der Wert der Funktion:

$$f(x) = x_1 p_2 / x_2 p_1$$

berechnet.

Die Ergebnisse sind in dem Diagramm (Fig. 5) dargestellt.

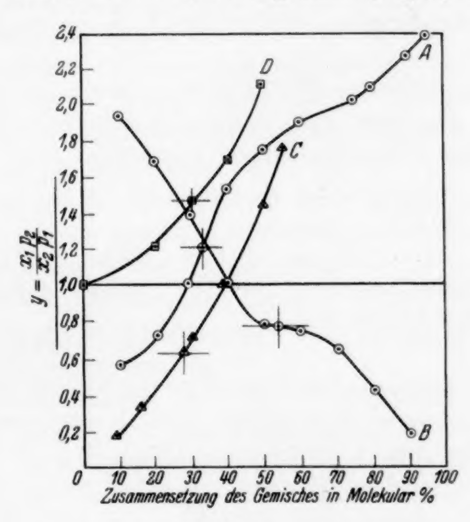


Fig. 5.

Kurve *A* gilt für Äthylalkohol—Äthylacetat, *B* für Ameisensäure—Wasser, *C* für Propylalkohol—Wasser, *D* für Äthylalkohol—Wasser.

Nach der Formel (5) ist für ein konstant verdampfendes Gemisch von Äthylalkohol mit Äthylacetat:

$$f(x) = \frac{x_1 p_2}{x_2 p_1} = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} = \sqrt{\frac{D_{0_1}(T_1/T_0)^m}{D_{0_2}(T_2/T_0)^m}} = \sqrt{\frac{0·102}{0·0715}} = 1·195,$$

wo $D_{0_1} = 0·102$ der Diffusionskoeffizienten der Äthylalkoholdämpfe, $D_{0_2} = 0·0715$ der der Äthylacetatdämpfe bei 0°, $T_1 = T_2 = 296·8°$ und $m_1 = m_2 = 2$ ist[1]).

Aus der graphischen Darstellung (Fig. 5) ersehen wir, dass dieses Gemisch 32·0 Molproz. Äthylalkohol enthält.

[1]) Wie bekannt, wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur durch die Formel $D_t/D_0 = (T/T_0)^m$ ausgedrückt.

Entsprechend findet man für die übrigen Gemische:

Gemisch	$f(x)$	Zusammensetzung
Ameisensäure—Wasser	0·784	53·2 Molproz. Ameisensäure
Propylalkohol—Wasser	0·629	27·9 „ Propylalkohol
Äthylalkohol—Wasser	1·452	69·7 „ Äthylalkohol

Diese Gemische wurden von uns hergestellt und untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 2, 3 und 4, Kurve C dargestellt.

Die Zusammensetzung der Reste des Gemisches Äthylalkohol—Wasser wurde aus dem spez. Gewicht berechnet. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Menge des verdampften Gemisches in Prozent der ursprünglichen Menge	0 %	25 %	50 %	75 %
Spezif. Gewicht des Gemisches	0·8278	0·8280	0·8282	0·8286
Zusammensetzung des Gemisches in Molproz. Alkohol	69·7	69·6	69·5	69·2

Unsere Vermutung, dass azeotrope Gemische nicht konstant verdampfende Gemische sind, konnte somit bestätigt werden an den azeotropen Gemischen Äthylalkohol—Äthylacetat, Propylalkohol—Wasser und Ameisensäure—Wasser. In allen drei Fällen ändert sich die Zusammensetzung der Gemische beim Verdampfen.

Die Richtung, in der sich die Zusammensetzung der verdampfenden azeotropen Gemische ändert, zeigt, dass die Komponente, die einen grösseren Diffusionskoeffizient hat, aus der Flüssigkeit mit einer grösseren Geschwindigkeit entweicht, als der Gleichung $p_1/p_2 = W_1/W_2$ entspricht; es ist somit $W_1 > P_1 W_2/P_2$, wenn $D_1 > D_2$.

Wird irgendeine Komponente in einem flüssigen azeotropen Gemisch beim Verdampfen angereichert, so reichert sie sich in den gesättigten Dämpfen dieses Gemisches bei Vorliegen einer positiv azeotropen Mischung in geringerem Masse an als in der flüssigen Phase, bei Vorliegen eines negativen Azeotrops in grösserem Masse[1]).

Auf diese Weise werden in unserem Fall mit fortschreitender Verdampfung eines positiv azeotropen Gemisches (mit einem Maximum des Dampfdruckes) die gesättigten Dämpfe in der unmittelbar über der Oberfläche gelagerten Schicht die Komponenten mit dem

[1]) Konowalow, „Über den Dampfdruck der Lösungen" (1884) (russ.). (Neue Ausgabe der Akad. d. Wiss. USSR., 1928.)

grösseren Diffusionskoeffizienten in sich anreichern. Dabei wirken beide Faktoren, die Geschwindigkeit der Diffusion wie auch die Änderung der Zusammensetzung des gesättigten Dampfes in derselben Richtung. Der Prozess der Änderung der Zusammensetzung des Gemisches nimmt mit fortschreitender Verdampfung an Geschwindigkeit zu, und wir erhalten die aufsteigenden Kurven „A“ in den Diagrammen Fig. 2 und 3.

Wenn das Gemisch negativ azeotrop ist (mit einem Minimum des Dampfdruckes), so bereichern sich die gesättigten Dämpfe in höherem Grade als die flüssige Phase mit der Komponente, die einen kleineren Diffusionskoeffizienten hat, was allmählich die relative Verdampfungsgeschwindigkeit dieser Komponente steigert. Die Diffusionsgeschwindigkeit und die Änderung der Zusammensetzung des Dampfes wirken hier in entgegengesetzter Richtung, und die Zusammensetzung des Gemisches ändert sich immer langsamer, indem sie sich der Zusammensetzung des konstant verdampfenden Gemisches nähert.

Für das Gemisch von Ameisensäure—Wasser haben wir die abflachende Kurve A in der Fig. 4.

Die Gemische, deren Zusammensetzung nach der Formel (5) berechnet ist, ändern sich beim Verdampfen fast gar nicht.

Somit ist die nach der Formel (5) berechnete Zusammensetzung des Gemisches der des konstant verdampfenden Gemisches bedeutend näher, als die Zusammensetzung des bei Verdampfungstemperatur azeotropen Gemisches.

Vom praktischen Standpunkt aus können Gemische, deren Zusammensetzung sich um 1 bis 2% beim Verdampfen von 75% des ganzen Gemisches ändert, als konstant verdampfende gelten. Für das azeotrope Gemisch gilt: $x_1 p_2 / x_2 p_1 = 1$, weil $x_1/x_2 = p_1/p_2$ ist; und für konstant verdampfende Gemische ist nach der Formel (5)

$$\frac{x_1 p_2}{x_2 p_1} = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}.$$

Je näher $\sqrt{D_1/D_2}$ der Zahl 1 ist, um so näher ist die Zusammensetzung des konstant verdampfenden Gemisches der des bei der gegebenen Temperatur azeotropen Gemisches[1]).

[1]) Durch die Ähnlichkeit der Diffusionskoeffizienten für C_2H_5OH und CCl_4 lässt sich wohl der Umstand erklären, dass in den Versuchen von King und Smedley die Zusammensetzung des azeotropen Gemisches mit der des konstant verdampfenden übereinstimmt. Das ist besonders leicht möglich bei dem Untersuchungsverfahren, dass King und Smedley verwandten.

In der Fig. 6 sind die Funktionen $f(x)$ in Form von Kurven gegeben ($y = x_1 p_2 / x_2 p_1$).

In den Punkten, deren Abszissen der Zusammensetzung der azeotropen Gemische entsprechen, durchschneiden diese Kurven die Linie $y = 1$. Für nicht azeotrope Systeme, z. B. Methylalkohol—Wasser, verlaufen diese Linien entweder oberhalb oder unterhalb der Linie $y = 1$, je nachdem, welcher Komponente der Index I zugeschrieben wird.

Für ideale, dem Gesetz Raoults unterliegende Gemische ist $p_1 = P_1 x_1$ und $p_2 = P_2 x_2$[1]). In diesem Falle werden offenbar die folgenden Geraden erhalten:

$$y = \frac{P_2 x_2 x_1}{P_1 x_1 x_2} = \frac{P_2}{P_1} = \text{const.} \quad (6)$$

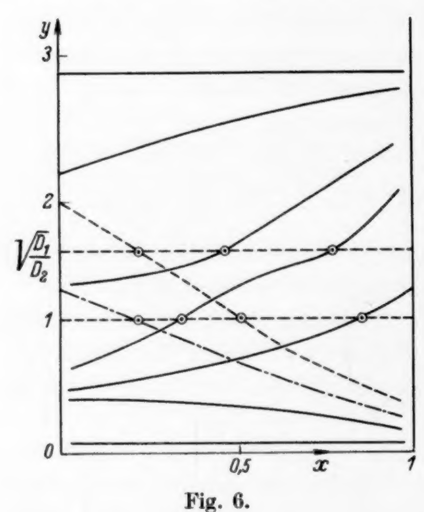


Fig. 6.

Nach der Formel (5) entspricht der Zusammensetzung des konstant verdampfenden Gemisches: $y = \sqrt{D_1/D_2}$. Wenn die Kurve $y = f(x)$ die Linie $y = \sqrt{D_1/D_2}$ schneidet, existiert für das gegebene System ein konstant verdampfendes Gemisch, dessen Zusammensetzung dem Schnittpunkt entspricht. Hieraus folgt, dass für die Anwesenheit des konstant verdampfenden Gemisches durchaus nicht das Vorhandensein eines azeotropen Gemisches erforderlich ist. Andererseits ist es sehr wahrscheinlich — sofern die Linien $y = 1$ und $y = \sqrt{D_1/D_2}$ einander sehr nahe liegen —, dass, falls die Gerade $y = 1$ sich mit der Kurve $y = f(x)$ schneidet, sie sich ebenfalls mit der Gerade $y = \sqrt{D_1/D_2}$ schneidet.

Der Fall, dass die Kurve $y = f(x)$ sich mit der Gerade $y = \sqrt{D_1/D_2}$ mehr als einmal schneidet, ist offenbar ebenso wenig wahrscheinlich wie ein mehrmaliges Schneiden mit der Linie $y = 1$; d. h. bei gegebener Temperatur ist das Vorhandensein von mehreren konstant

[1]) Wo p mit den entsprechenden Indices den Dampfdruck der gegebenen Komponenten im Gemisch bezeichnet, x ihren Molenbruch und P ihren Dampfdruck in reinem Zustand.

verdampfenden Gemischen ebenso wenig wahrscheinlich, wie das von mehreren azeotropen Gemischen.

In der Fig. 6 ist eine schematische Darstellung verschiedener möglicher Fälle des Verlaufes der Kurven $y=f(x)$ im Verhältnis zu den Geraden $y=1$ und $y=\sqrt{D_1/D_2}$ gegeben. Der Index 1 ist der Komponente zugeschrieben, die einen grossen Diffusionskoeffizienten hat.

Zur Ermittelung der Funktion $y=f(x)$ und Berechnung der Zusammensetzung des konstant verdampfenden Gemisches nach der Formel (5) ist eine Kenntnis der Abhängigkeit der Partialdampfdrucke der Komponenten von der Zusammensetzung der Gemische erforderlich.

Es ist jedoch vielleicht nicht weniger schwierig, die Partialdampfdrucke für jede Temperatur experimentell zu bestimmen als die Zusammensetzung des konstant verdampfenden Gemisches.

Für die Ermittlung der Partialdampfdrucke ist es zweckmässig, sich der Gleichung Kirejews[1]) zu bedienen:

$$\log p_m = Q \log P + C,$$

wo p_m den Partialdampfdruck einer Komponente eines Gemisches von gegebener Zusammensetzung, P den Dampfdruck der reinen Substanz bei derselben Temperatur und Q und C Konstanten bezeichnen.

Diese Gleichung lässt sich leicht nommographisch behandeln, und mit ihrer Hilfe oder mittels des entsprechenden Nommogramms können die Werte der Partialdampfdrucke für eine beliebige Temperatur berechnet werden, wenn sie nur für irgend zwei Temperaturen bekannt sind.

Bei Berechnungen, die praktischen Zwecken dienen und keine grosse Genauigkeit beanspruchen, darf das Intervall zwischen diesen beiden Ausgangstemperaturpunkten 100° bis 150° erreichen.

---

[1]) Kirejew, J. angew. Chem. (russ.) 7, I—II (1934) 1.

Die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Natur des über der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit strömenden Gases.

Von

S. I. Skljarenko und M. K. Baranajew.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 35.)

In den Fällen, in denen der Dampf einer Substanz schwerer als das über die Oberfläche dieser Substanz strömende Gas ist, gilt die Formel:

$$W_1 / W_0 = \sqrt{D_1 / D_0}.$$

Danach hängt das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten der Substanz in einem Strom irgendeines Gases (W_1) zu der in einem Luftstrom (W_0) vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten des Dampfes der Substanz in dem gegebenen Gase (D_1) und in Luft (D_0) ab. Falls jedoch der Dampf der Flüssigkeit leichter als das über ihre Oberfläche strömende Gas ist, z. B. beim Verdampfen von Wasser in einem Luftstrom, muss das Auftreten von Konvektionsströmen berücksichtigt werden.

Wie bekannt, hängt die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten in einem Gasstrom wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Dampfes der Flüssigkeit in das über ihrer Oberfläche strömende Gas ab[1]). In unserer Abhandlung[2]) „Über die Verhältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten in bewegter Luft" war eine Formel aufgestellt worden, welche die Beziehung der Verdampfungsgeschwindigkeiten zweier Substanzen durch die Diffusionskoeffizienten und Dampfdrucke dieser Substanzen ausdrückte:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1}{P_2} \sqrt{\frac{D_1 (B - (P_2/2))}{D_2 (B - (P_1/2))}}. \tag{1}$$

In ihr bedeuten W_1 und W_2 die in Mol/sec ausgedrückten Verdampfungsgeschwindigkeiten der gewählten Substanzen, P_1 und P_2 die Drucke der gesättigten Dämpfe, D_1 und D_2 ihre Diffusionskoeffizienten und B den Barometerstand. Diese Formel wurde von uns bei Geschwindigkeitsgraden des Luftstroms über der Flüssigkeit von 0·1 bis 0·3 m/sec experimentell geprüft.

1) Preston, Trans. Faraday Soc. **11** (1933) 1188. Centnerszwer, Bull. int. Acad. polon. Ser. Lettres Ser. A **1932**, 369. 2) Skljarenko und Baranajew, Z. physik. Chem. (B) **175** (1935) 195.

Wenn über die Oberfläche der Flüssigkeit anstatt der Luft ein anderes Gas mit derselben Geschwindigkeit strömt, wird das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeit gemäss der Formel (1) offenbar sich folgenderweise ausdrücken lassen:

$$W_1/W_0 = \sqrt{D_1/D_0}, \tag{2}$$

wo W_0 die Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanz in einem Luftstrom, W_1 die in dem Strom irgendeines anderen Gases gleicher Geschwindigkeit, D_0 den Diffusionskoeffizienten des Dampfes in der Luft, D_1 den Diffusionskoeffizienten im gegebenen Gas bedeutet. Der Dampfdruck wird augenscheinlich herausfallen, wenn berücksichtigt wird, dass beide Prozesse unter völlig gleichen Bedingungen verlaufen. Eine experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Natur des über die Oberfläche der Flüssigkeit strömenden Gases ist, soviel wir wissen, noch von niemandem vorgenommen worden. Indessen ist eine experimentelle Prüfung der Formel (2) von Interesse, da sich der Einfluss des Diffusionskoeffizienten in ihr äusserst stark bemerkbar macht.

Die Diffusionskoeffizienten der Dämpfe derjenigen Flüssigkeiten, deren übrige Eigenschaften genügend erforscht sind, ändern sich von einer Flüssigkeit zur anderen nicht mehr als um das 2- bis 3fache, während z. B. der Diffusionskoeffizient der Alkoholdämpfe in Wasserstoff fast um das 6fache den in Kohlensäure übersteigt. Somit lässt sich beim Vergleich der Verdampfungsgeschwindigkeiten einer und derselben Substanz in einem Strom verschiedener Gase mit grösserer Genauigkeit die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von dem Koeffizienten der Diffusion des Dampfes in das über der Oberfläche strömende Gas ermitteln, als bei einem Vergleich zwischen den Verdampfungsgeschwindigkeiten zweier verschiedener Substanzen in einem und demselben Gase.

Es ist auch zu berücksichtigen, dass bei Behandlung einer und derselben Substanz irgendwelche Fehler in der Bestimmung des Dampfdruckes keine Rolle spielen (die Formel (2) enthält P nicht). Wir haben das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten von Methylalkohol, Äthylacetat und Benzol in einem Strom von Wasserstoff und Kohlensäure zu den Verdampfungsgeschwindigkeiten in Luft bestimmt.

Zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeiten benutzten wir einen Apparat, der dem in unserer Abhandlung „Über die Ver-

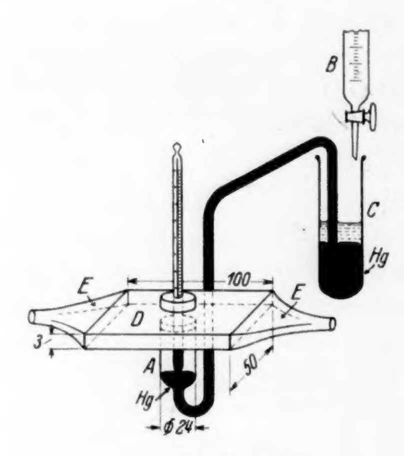


Fig. 1.

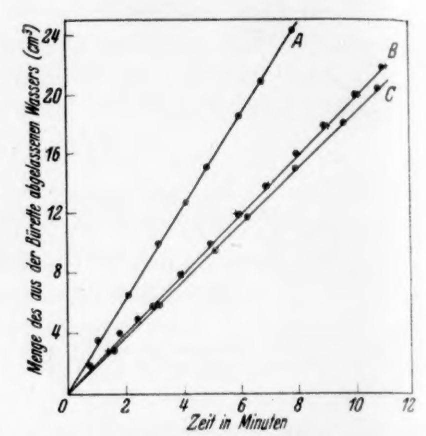


Fig. 2. Die Verdampfungsgeschwindigkeit CH_3OH.
A im Strom H_2 bei $t = 12{\cdot}8°$ C,
B im Luftsrom bei $t = 15{\cdot}7°$ C,
C im Strom CO_2 bei $t = 18{\cdot}0°$ C.
× ⊙ } Die Punkte der Parallelversuche.

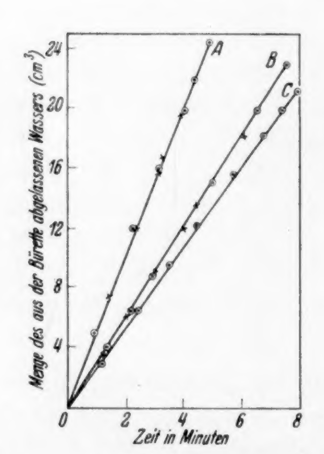


Fig. 3. Die Verdampfungsgeschwindigkeit $CH_3CO_2C_2H_5$.
A im Strom H_2 bei $t = 13{\cdot}2°$ C,
B im Luftstrom bei $t = 17{\cdot}0°$ C,
C im Strom CO_2 bei $t = 18{\cdot}0°$ C.
× ⊙ } Die Punkte der Parallelversuche.

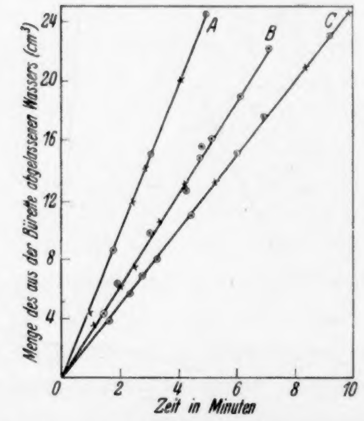


Fig. 4. Die Verdampfungsgeschwindigkeit C_6H_6.
A im Strom H_2 bei $t = 13°$ C,
B im Luftstrom bei $t = 17°$ C,
C im Strom CO_2 bei $t = 16{\cdot}5°$ C.
× ⊙ } Die Punkte der Parallelversuche.

hältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten in bewegter Luft" analog ist (siehe das Schema Fig. 1). Die verdampfende Flüssigkeit wurde über Quecksilber in ein Schälchen (A) derart eingegossen, dass sie dabei den ganzen oberen Teil desselben bis zum Rande ausfüllte. In einer flachen rechtwinkligen Kammer (D) mit trichterförmigen Ausgangsröhren an den Enden wurde das Gas über die Oberfläche der Flüssigkeit geblasen; es wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und mittels aktivierter Kohle gereinigt.

In diesem Apparat konnte die Verdampfung der Flüssigkeit in einem Strom verschiedener Gase mit konstanter Geschwindigkeit durchgeführt, und die Mengen der verdampften Substanz ohne Unterbrechung des Versuches gemessen werden. Luft, Wasserstoff und Kohlensäure wurden in allen Versuchen mit einer Geschwindigkeit von 3·6 Liter/min durchgeblasen. Die Lineargeschwindigkeit des Gases in der Kammer D betrug 0·4 m/sec.

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in den Diagrammen (Fig. 2 bis 4) angeführt, wo längs der Abszissenachse die mit der Stoppuhr gemessene Zeit vom Beginn des Versuchs an längs der Ordinatenachse die Menge des aus der Bürette (B) zur Aufrechterhaltung eines konstanten Niveaus in das Gefäss (C) abgelaufenen Menge Wasser abgetragen ist. Die Punkte der Parallelversuche finden in zufriedenstellender Weise auf einer Geraden Platz, wie aus dem Diagramm zu ersehen ist. Die Versuchsfehler (bis 2%) beruhen im wesentlichen auf der Reibung des Quecksilbers an den Wänden der Röhre, ferner darauf, dass durch das Mikroskop bestenfalls Änderungen des Niveaus in dem Schälchen A wahrnehmbar waren, die 0·2 cm^3 des aus der Bürette (B) in das Gefäss (C) abgelaufenen Wassers entsprachen.

Die in cm^3 Flüss./min ausgedrückte Verdampfungsgeschwindigkeit wird durch die Tangente des Neigungswinkels der Geraden dargestellt.

Das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten der gewählten Substanzen in einem Strom von Wasserstoff und Kohlendioxyd zu der Verdampfungsgeschwindigkeit derselben Substanzen in einem Luftstrom ist in der Tabelle 1 angeführt, wo zum Vergleich in Nebenspalten die nach der Formel (2)

$$W_1 / W_0 = \sqrt{D_1 / D_0}$$

Tabelle 1.

Substanz	Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeit in Wasserstoff zu der in Luft			Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeit in Kohlendioxyd zu der in Luft		
	Versuchsergebnis	Nach Formel (2)	Differenz in Proz. des berechneten Verhältnisses	Versuchsergebnis	Nach Formel (2)	Differenz in Proz. des berechneten Verhältnisses
CH_3OH . . .	1·942	1·935	— 0·4	0·867	0·814	— 6·5
$CH_3CO_2C_2H_5$	2·00	1·957	— 2·2	0·847	0·826	— 2·5
C_6H_6	1·964	1·930	— 1·7	0·828	0·828	—

berechneten Verhältniszahlen angegeben sind. Sämtliche Verhältnisse sind für die Temperatur von 15° bestimmt. Bei der Berechnung dieser Verhältnisse aus den Ergebnissen der bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche gingen wir davon aus, dass in einem geringen Temperaturintervall (der Grössenordnung 5°) die Änderung der Verdampfungsgeschwindigkeit mit der Temperatur durch die Änderung des Dampfdrucks (P) verursacht ist. Die Änderung der übrigen Variabeln in diesem Temperaturintervall kann vernachlässigt werden.

Die beobachteten Verhältniszahlen stimmen nach Tabelle 1 für Benzol und Äthylacetat befriedigend mit den nach der Formel (2) berechneten überein. Methylalkohol verdampft jedoch in Kohlensäureatmosphäre erwas geschwinder als es nach der Formel (2) der Fall sein dürfte. Das erklärt sich dadurch, dass bei Aufstellung der Formel nicht die Möglichkeit einer Bildung von Konvektionsströmen berücksichtigt wurde, welche durch die Differenz zwischen den spezifischen Gewichten der reinen Kohlensäure und der Methylalkoholdämpfe enthaltenden verursacht werden.

In allen übrigen Fällen war das Gas mit einem Dampfgehalt schwerer als das reine Gas, so dass keine Konvektionsströme auftraten.

Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. I.

Der Zusammenhang zwischen Konzentrationsverhältnis der Reaktionskomponenten und Niederschlagsbildung von *AgCNS* und *AgCN*.

Von

Božo Težak.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 35.)

Bei Konstanthaltung der Konzentration einer der Reaktionskomponenten auf 0·001 norm. bei systematischer Änderung der anderen, wurden typische Fällungskurven für Systeme von $AgNO_3-NH_4CNS$ und $AgNO_3-KCN$ gewonnen.

Die Änderung der Aggregationsgeschwindigkeit der Primärteilchen bei verschiedenen Verhältnissen der Reaktionskomponenten wurde mittels des Pulfrichschen Photometers in Kombination mit dem Zeissschen Trübungsmesser nephelometrisch in drei Spektralbereichen verfolgt. Für die Beobachtung des Dispersitätsgrades während der Fällung wurde das DQ_T-Verfahren (tyndallometrischer Dispersitätsquotient) benutzt.

Die Ergebnisse dieser sowie der vorherigen Untersuchungen führten zu dem Schluss, dass im allgemeinen unter den Fällungskurven, je nach den Stabilisierungseffekten der beteiligten Ionen, drei Typen zu unterscheiden sind.

1. Wenn die Stabilisierungseffekte der beider reagierenden Ionen ziemlich gross, aber untereinander beinahe gleich sind, ist die Fällungskurve durch zwei Maxima charakterisiert.

2. Wenn der Stabilisierungseffekt des Ions variabler Konzentration sehr gross ist, oder wenn eine grosse Neigung zur Komplexbildung vorhanden ist, gibt die Fällungskurve nur das sogenannte isoelektrische Maximum.

3. Bei schwachen Stabilisierungseigenschaften der reagierenden Ionen zeigt die Fällungskurve nur das sogenannte Konzentrationsmaximum.

Die Niederschlagsbildung bei nahe äquivalenten Verhältnissen der Reaktionskomponenten wurde schon sehr gründlich studiert, aber die gewonnenen Resultate können wir nicht auf die Fällungsprozesse anwenden, wo dieses Verhältnis nicht eingehalten ist.

In solchen Fällen müssen wir neben der v. Weimarnschen Löslichkeit den Einfluss der Adsorptionsschichten bzw. elektrische Ladungen der Primärteilchen auf die Niederschlagsbildung berücksichtigen. Dass diese Faktoren für den Fällungsprozess von grösster Wichtigkeit sein können, tritt besonders deutlich zutage bei meinen

früheren Versuchen[1]) sowie auch den folgenden, die einen charakteristischen Zusammenhang zwischen Konzentrationsverhältnis der Reaktionskomponenten und der Fällungsgeschwindigkeit ergeben.

Allgemeines über die Versuchsmethode.

Um ein genaues Bild über den Zusammenhang zwischen Niederschlagsbildung und Konzentrationsverhältnis der Reaktionskomponenten zu bekommen, wurde die zeitliche Änderung der Intensität des Tyndall-Lichtes während der Fällung in drei verschiedenen Spektralbereichen, und zwar Violett, Grün und Rot verfolgt. Das Silberrhodanid und Cyanid bilden weisse disperse Systeme. Die Optik solcher Systeme ist ziemlich einfach[2]) und kann sehr gut für die Dispersoidanalyse ausgenützt werden. So können wir Dispersitätsbestimmungen mittels des Dispersitätsquotienten (*DQ*) während der Niederschlagsbildung ausführen. Das Teorellsche *DQ*-Verfahren (Teorell, loc. cit.) kann so formuliert werden, dass der Quotient zwischen den Schwächungskonstanten von weissen Solen für einen bestimmten Dispersitätsgrad in gewissen Farbenpaaren immer konstant sein soll. Zwischen den *DQ* und den Teilchenradien von 50 bis 100 mμ besteht eine lineare Beziehung, während der *DQ* selbst weitgehend unabhängig von der Konzentration des dispersen Systems ist. Wie an anderer Stelle gezeigt wird, ist ein tyndallometrisches *DQ*-Verfahren, namentlich für die Beobachtung der grösseren Partikeln, dem absorbometrischen vorzuziehen. In dieser Arbeit wurde immer der *DQ* tyndallometrisch bestimmt, und mit dem Index T als DQ_T bezeichnet.

Der wesentlichste Zweck dieser Arbeit ist, die allgemeinen charakteristischen Verhältnisse beim Fällungsprozess zu beschreiben. Im allgemeinen sind hier die Absolutwerte der einzelnen Resultate, wie in der Mehrzahl von kolloiden Systemen, von den Versuchsbedingungen sehr stark beeinflusst. Um diese Empfindlichkeit der untersuchten Systeme zu umgehen, wurde ganz besondere Aufmerksamkeit den nach Möglichkeit immer gleichen Arbeitsbedingungen für jede Versuchsreihe gewidmet.

---

[1]) Težak, B., Bull. Soc. chim. Yougoslavie **4** (1933) 137. Kolloid-Z. **68** (1934) 60. [2]) Teorell, T., Kolloid-Z. **53** (1930) 322; **54** (1931) 58, 150. Caspersson, T., Kolloid-Z. **60** (1932) 151; **65** (1933) 162, 301.

Gefässeinfluss auf die Trübungswerte.

Um die Brauchbarkeit der gewonnenen Nephelometerwerte für die Dispersoidanalyse zu überprüfen, wurde der Einfluss der Form sowie der Grösse verschiedener Gefässe auf die Intensität des TYNDALL-Lichtes untersucht. Fig. 1 gibt die Versuchsergebnisse bei einem Kolophoniumsol.

Als Ordinaten sind die relativen Trübungsgrade gegeben, während die Abszissen die Konzentrationen in mg/Liter von Kolophoniumsolen sind. Die Kurven der Fig. 1, die mit 11 mm bezeichnet sind, beziehen sich auf die Messungen in Eprouvetten mit 11 mm innerem

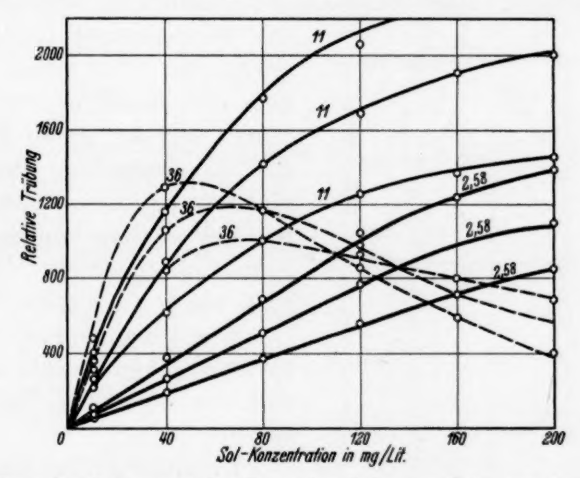


Fig. 1. Einfluss der Grösse und der Form der Gefässe auf den relativen Trübungswert bei Kolophoniumsol.

Durchmesser; die mit 36 mm, auf Wägegläschen von 36 mm, und die mit der Bezeichnung 2·58 mm auf Planküvetten.

Für jedes Untersuchungsgefäss wurde die Intensität des TYNDALL-Lichtes beim Kolophoniumsol mit drei Lichtfiltern (Zeissschen *L*-Filtern) bestimmt, deren optische „Schwerpunkte“ 470, 530 und 625 mμ waren.

Wie ersichtlich ist, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Bestimmungen in verschiedenen Gefässen sehr gross. Die DQ_T-Werte jedoch zeigen für zusammenhängende Kurvenpaare im grösseren Teil des Anstiegsbereichs untereinander nur kleine Variationen, die für Relativmessungen ohne grössere Bedeutung sind. So z. B. sind bei einer Solkonzentration von 120 mg/Liter die Unterschiede zwi-

schen den DQ_T-Werten bei den Eprouvetten von 11 mm Durchmesser und der Planküvette von 2·58 mm Schichtdicke nur etwa 5%.

Weil die mit Eprouvetten gewonnenen DQ_T-Werte für die untersuchten Systeme gegenüber den mit Planküvetten gewonnenen nur relativ kleine und systematische Abweichungen zeigen, wurde im Interesse der Arbeitseinfachheit immer mit Eprouvetten gearbeitet.

Die Niederschlagsbildung von $AgCNS$.

Die Arbeitsweise war folgende. Je 5 cm³ von Lösungen der Reaktionskomponenten verschiedener Konzentrationen wurden schnell in der Eprouvette zusammengemischt und kurz aber heftig geschüttelt. Die Konzentration variierte von 0·0005 bis 1·000 norm. Es wurden zwei Messungsreihen ausgeführt. Bei der ersten Reihe war die Konzentration der Silbernitratlösung stets 0·001 norm.; bei der zweiten immer die des Ammoniumrhodanids. Im ersten Falle wurde die Konzentration der Rhodanidionen, im zweiten die der Silberionen im erwähnten Intervall von 1·000 bis 0·0005 norm. variiert.

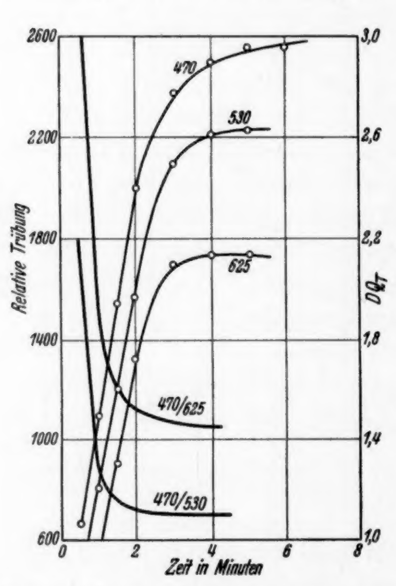


Fig. 2. Zeitliche Trübungs- und DQ_T-Änderungen im System: 0·001 norm. NH_4CNS—0·001 norm. $AgNO_3$.

Unmittelbar nach dem Mischen der Reaktionskomponenten wurde die Trübung der Systeme direkt in der Eprouvette mittels des Trübungsmessers gemessen, und zwar mit Lichtfiltern mit den optischen „Schwerpunkten" von 470, 530 und 625 mμ.

Fig. 2 stellt die zeitlichen Trübungsänderungen beim System 0·001 norm. NH_4CNS—0·001 norm. $AgNO_3$ dar. Die Abszissen enthalten die Zeit in Minuten, während auf den Ordinaten die entsprechenden relativen Trübungsgrade bzw. DQ_T-Werte für die Farbenpaare 470/530 und 470/625 aufgetragen sind. Die DQ_T-Kurven geben uns ein Bild über die zeitliche Veränderung des Dispersitätsgrades. Je kleiner der DQ_T-Wert für gewisse Farbenpaare ist, desto grösser

sind die entsprechenden Teilchen. Wie ersichtlich, blieb nach relativ kurzer Zeit der mittlere Dispersitätsgrad des Systems beinahe konstant. Gleichzeitig wurde in diesem Zeitintervalle die Hauptmasse der festen Phase ausgeschieden. Natürlich setzte sich die Aggregierung noch weiter fort, und nach etwa 2 Stunden sedimentierten die Teilchen relativ schnell.

Wie zu erwarten ist, muss bei Systemen, wo die Konzentrationen der Reaktionskomponenten von äquivalenten Verhältnissen ab-

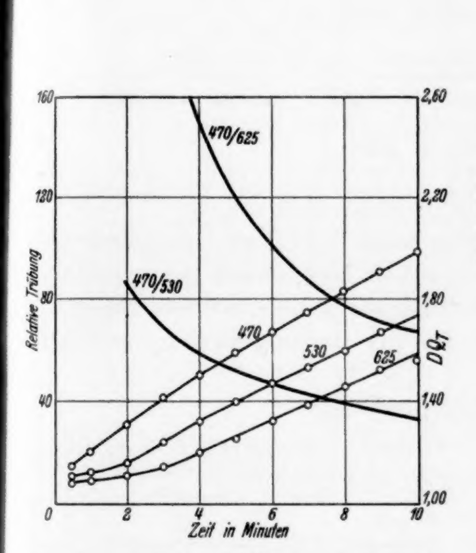


Fig. 3. Zeitliche Trübungs- und DQ_T-Änderungen im System: 0·002 norm. NH_4CNS—0·001 norm. $AgNO_3$.

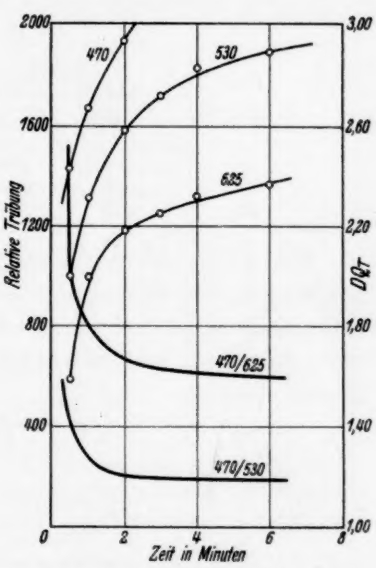


Fig. 4. Zeitliche Trübungs- und DQ_T-Änderungen im System: 0·010 norm. NH_4CNS—0·001 norm. $AgNO_3$.

weichen, auch die Fällungsgeschwindigkeit eine andere sein. Fig. 3 gibt uns die Niederschlagsbildung beim Konzentrationsverhältnis: 0·002 norm. NH_4CNS—0·001 norm. $AgNO_3$. Hier ist die Niederschlagsbildung weit langsamer. Die Nephelometerwerte für $\lambda = 530$ und 625 mμ geben den schwachen autokatalitischen Charakter an.

Bei weiterer Vergrösserung der Konzentration von Ammoniumrhodanidlösungen kommen wir in den Bereich des zweiten Geschwindigkeitsmaximums der Niederschlagsbildung, wie das Fig. 4 zeigt.

Hier waren die Konzentrationen 0·010 norm. NH_4CNS—0·001 norm. $AgNO_3$. Aus dem Kurvenverlauf der DQ_T-Werte ist ohne

weiteres klar, dass wir es hier mit einer sehr schnellen Aggregation zu tun haben.

Das eigentliche Maximum der Fällungsgeschwindigkeit haben wir bei noch etwas grösseren Konzentrationen, und zwar beim Konzentrationsverhältnis: 0·100 norm. NH_4CNS—0·001 norm. $AgNO_3$. Tabelle 1 gibt die Messresultate.

Tabelle 1.
Reaktionskomponenten: 5 cm³ 0·100 norm. NH_4CNS + 5 cm³ 0·0010 norm. $AgNO_3$.

Zeit in Minuten	Relative Trübungen $\lambda = 470$	$\lambda = 530$	$\lambda = 625$	DQ_T 470/530	470/625
1/2	2000	1667	1428	—	—
1	2500	2000	1667	1·25	1·50
25	1828	1667	1428	1·10	1·28

Bei noch höheren Konzentrationen von Ammoniumrhodanidlösungen ist die Fällungsgeschwindigkeit noch immer gross, aber der Trübungsgrad ist bedeutend niedriger als der beobachtete Maximalwert. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Messung eines Systems aus diesem Gebiete.

Tabelle 2.
Reaktionskomponenten: 5 cm³ 0·200 norm. NH_4CNS + 5 cm³ 0·0010 norm. $AgNO_3$.

Zeit in Minuten	Relative Trübungen $\lambda = 470$	$\lambda = 530$	$\lambda = 625$	DQ_T 470/530	470/625
1/2	667	476	333	—	—
1	1111	714	417	1·55	2·66
2	1250	952	714	1·31	1·75
3	1316	1050	781	1·25	1·69
4	1330	1111	833	1·20	1·60
5	1330	1111	833	1·20	1·60
15	952	820	714	1·16	1·33
75	833	690	588	1·20	1·41

Schliesslich haben wir bei Konzentrationen des Ammoniumrhodanids oberhalb 0·4 norm. nach dem Zusammenmischen mit 0·001 norm. $AgNO_3$ ganz klare Lösungen. Hier haben wir eine Komplexbildung.

Fig. 5 gibt uns einen Vergleich der Trübungen bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der Reaktionskomponenten. Die aus-

gezogene Kurve bezieht sich auf die Systeme, wo die ursprüngliche Konzentration von $AgNO_3$ 0·0010 norm. war und in das Rhodanid variiert wurde, die gestrichelte auf den umgekehrten Fall. Als Abszissen sind die Logarithmen der Konzentrationen der variierten Komponenten und als Ordinaten die beobachteten relativen Trübungen 4 Minuten nach der Mischung der Reaktionskomponenten eingetragen. Die Trübungsgrade beziehen sich auf die Messwerte mit grünem Lichtfilter (optischer „Schwerpunkt" $\lambda = 530$ mμ). Daraus sehen wir, dass die Trübungen der Systeme nach gewisser Zeit sehr charakteri-

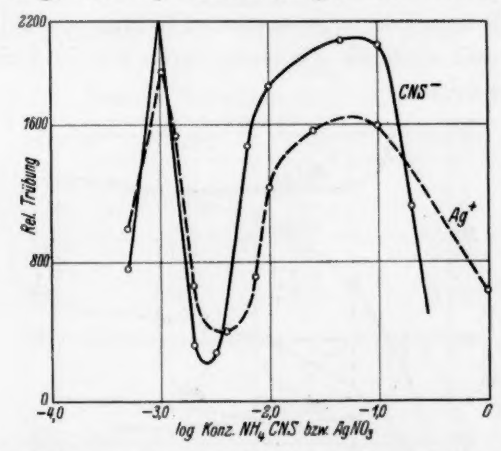


Fig. 5. Relative Trübungen bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der Reaktionskomponenten im System $NH_4CNS - AgNO_3$ 4 Minuten nach der Mischung.

stisch für die verwendeten Konzentrationen der Reaktionslösungen sind. Einen ähnlichen Gang wie die Trübungswerte zeigen auch die Dispersitätsgrade der untersuchten Systeme, wie das uns die DQ_T-Werte der Tabellen 3 und 4 geben.

Tabelle 3. Konzentrationen von NH_4CNS-Lösungen (Konzentration der $AgNO_3$-Lösung: 0·0010 norm.).

	0·00050	0·0010	0·0020	0·0030	0·010	0·050	0·100	0·200
DQ_T 470/530	1·69	1·15	1·55	1·89	1·20	1·10	1·14	1·20
DQ_T 470/625	3·00	1·50	2·50	3·50	1·60	1·23	1·30	1·60

Tabelle 4. Konzentrationen von $AgNO_3$-Lösungen (Konzentration der NH_4CNS-Lösung: 0·0010 norm.

	0·00050	0·0010	0·0020	0·0040	0·010	0·100	1·000
DQ_T 470/530	1·37	1·15	1·36	1·56	1·09	1·05	1·05
DQ_T 470/625	1·92	1·35	1·90	2·62	1·76	1·17	1·18

Die Niederschlagsbildung von $AgCN$.

Bei schneller Zusammenmischung von 5 cm³ der KCN-Lösungen variierender Konzentrationen mit 5 cm³ 0·0010 norm. $AgNO_3$-Lösungen wurde nur ein Maximum der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung gewonnen. Beim Konzentrationsverhältnis von 0·0010 norm./0·0010 norm. haben wir zeitliche Trübungsänderungen, welche mit Fig. 6 wiedergegeben sind. Die DQ_T-Werte verkleinern sich relativ schnell und 2 Minuten nach der Zusammenmischung der Reaktionskomponenten sind sie beinahe konstant. Die Aggregationsgeschwindigkeit war nicht so gross wie bei Bildung von Silberrhodanid-Niederschlag, und auch die Teilchen waren relativ kleiner, wie das die DQ_T-Werte zeigen.

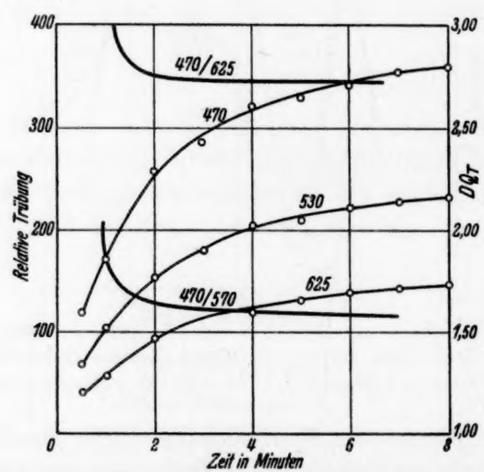


Fig. 6. Zeitliche Trübungs- und DQ_T-Änderungen im System: 0·001 norm. KCN—0·001 norm. $AgNO_3$.

Das Konzentrationsintervall, bei dem eine Niederschlagsbildung von Silbercyanid möglich ist, ist bei variierender KCN- unter Konstanthaltung von $AgNO_3$-Konzentration sehr klein. Schon bei dem Konzentrationsverhältnis 0·0010 norm. $AgNO_3$/0·0018 norm. KCN haben wir klare Lösungen und erst recht noch bei grösseren Konzentrationen. Dass ist zu erwarten, weil die Bildung von komplexen Ionen schon wohlbekannt ist. Bei den Systemen aber, wo die Konzentration des Silberions variiert wurde, unter Konstanthaltung der Kaliumcyanidlösung, haben wir keine Möglichkeit für die Komplexbildung, und die Verhältnisse sind ganz andere.

Das erste, was betont werden muss, ist die Tatsache, dass die Niederschlagsbildung mit überschüssigen *Ag*-Ionen fast immer schneller ist, als beim äquivalenten Verhältnis von Reaktionskomponenten. Es ist interessant, dass die Geschwindigkeitskurven beinahe bei allen Systemen mit *Ag*-Überschuss einen relativ steilen und gleichmässigen Anstieg zeigen.

Tabelle 5 zeigt uns die Fällung beim Konzentrationsverhältnis: 0·0010 norm. KCN/0·0020 norm. $AgNO_3$.

Tabelle 5.
Reaktionskomponenten: 5 cm³ 0·0010 norm. KCN + 5 cm³ 0·002 norm. $AgNO_3$.

Zeit in Minuten	Relative Trübungen $\lambda = 470$	$\lambda = 530$	$\lambda = 625$	DQ_T 470/530	470/625
1/2	719	460	300	—	—
1	783	515	320	1·52	2·43
2	842	566	362	1·49	2·32
3	950	636	428	1·49	2·22
4	1020	729	462	1·40	2·20
5	1061	760	518	1·38	2·05

Fig. 7. **Relative Trübungen bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der Reaktionskomponenten im System** $KCN-AgNO_3$ **4 Minuten nach der Mischung.**

Die Verhältnisse werden am besten dann in Fig. 7 charakterisiert, wo — gleich wie bei Fig. 5 — die Ordinaten die Trübungen von verschiedenen Systemen 4 Minuten nach der Mischung der Reaktionskomponenten bezeichnen, während die Abszissen die Logarithmen der Konzentration der variierten Reaktionslösungen dar-

stellen. Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf die Systeme mit konstanter ursprünglicher Konzentration (0·0010 norm.) von KCN-Lösung, und die gestrichelte auf solche von konstanter $AgNO_3$-Konzentration.

Tabellen 6 und 7 geben die entsprechenden Änderungen der DQ_T-Werte für verschiedene Verhältnisse der Reaktionskomponenten 4 Minuten nach deren Mischung.

Tabelle 6. Konzentrationen von $AgNO_3$-Lösungen (Konzentration der KCN-Lösungen: 0·0010 norm.).

	0·0010	0·0020	0·010	0·050	0·200	1·000
DQ_T 470/530	1·60	1·40	1·40	1·38	1·40	1·84
DQ_T 470/625	2·70	2·20	2·06	2·17	2·07	2·50

Tabelle 7. Konzentrationen von KCN-Lösungen (Konzentration der $AgNO_3$-Lösungen: 0·0010 norm.).

	0·0005	0·0010	0·0015
DQ_T 470/530	1·68	1·60	1·84
DQ_T 470/625	3·00	2·70	3·50

Diskussion.

Die hier angewendete Arbeitsweise gibt keine ganz genau reproduzierbaren Resultate, da es unmöglich ist, das Zusammenmischen der reagierenden Lösungen stets in gleicher Weise vorzunehmen. Die Verhältnisse der Fällungsgeschwindigkeit jedoch, welche mit angewendeter Methode gewonnen wurden, sind unzweifelhaft für die untersuchten Systeme charakteristisch. Es wurde stets derselbe Charakter der Fällungskurven bei wiederholten Versuchsreihen gefunden, auch in solchen Fällen, wo die Arbeitsweise bei der Mischung sowie die Volumina der reagierenden Lösungen ganz andere waren.

Was den Gefässeneinfluss auf die Intensität des Tyndall-Lichtes bei einzelnen Systemen betrifft, so gibt uns Fig. 1 die beste Übersicht. Unsere Resultate wurden mit Eprouvetten von 11 und 14 mm innerem Durchmesser gewonnen. Bei kleineren Konzentrationen der dispersen Phase nimmt die Trübungsvergrösserung linear zu. Bei grösseren Konzentrationen haben wir eine besondere Kurve. Unsere Werte für relative Trübungen sind nur für die Illustration der Fällungsgeschwindigkeit gegeben, während als Absolutwerte, welche charakteristisch für einzelne Systeme sind, die Dispersitätsquotienten be-

rechnet sind. Diese Dispersitätsquotienten geben uns ein direktes Mass für den mittleren Dispersitätsgrad der untersuchten Systeme. Die grösseren DQ_T-Werte für bestimmtes Farbenpaar weist auf die höheren Dispersitätsgrade der beobachteten Teilchen hin. Wie oben gesagt wurde, können wir das Verhältnis zwischen DQ_T-Werte und Submikronen von 60 bis 250 mμ Teilchenradius als linear betrachten.

Bei Fällungssystemen von Ag-Rhodanid sind die Dispersitätsverhältnisse mit Fig. 8 und 9 wiedergegeben, die der $AgCN$-Teilchen ist mit Fig. 10 und 11 gegeben. Die anderen Verhältnisse waren dieselben wie bei Fig. 5 und 7.

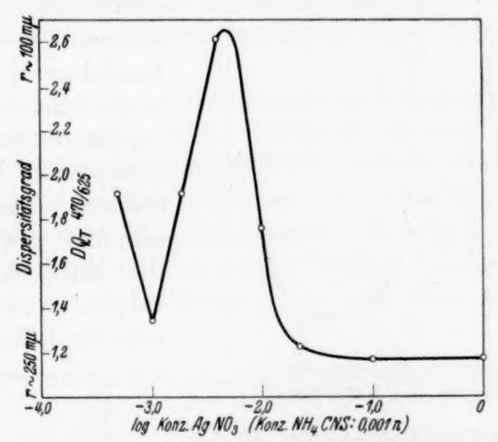


Fig. 8. Dispersitätsabhängigkeit der $AgCNS$-Teilchen von der Konzentrationsänderung der $AgNO_3$-Lösungen 4 Minuten nach Mischung der Reaktionskomponenten.

Der Zusammenhang zwischen Dispersitätsgraden und DQ_T-Werten wurde approximativ mittels Zsigmondyscher Auszählung an verschiedenen $BaSO_4$-Systemen ultramikroskopisch bestimmt.

Wie Fig. 8 bis 11 zeigen, entsprechen den Maxima der Aggregationsgeschwindigkeit auch die Systeme mit den grössten Teilchen. Dieser Befund ist im vollen Einklang mit den bekannten Odénschen Ergebnissen über die Abhängigkeit der Aggregationszeit und der Flockengrösse von der Koagulatorkonzentration beim Sedimentieren von $BaSO_4$-Suspensionen.

Bei den Fällungsvorgängen sind zwei Gruppen bemerkbar. 1. Die Niederschlagsbildungen in der Nähe der Äquivalenz der Reaktionskomponenten (unsere Maxima bei Konzentrationen von 0·001 norm.),

und 2. die Fällungen bei grösseren Konzentrationen (Maxima bei etwa 0·05 norm.). Die Ursache für das Auftreten der ersten Maxima der Fällungsgeschwindigkeit ist die Annäherung der Grenzflächenladungen der Primärteilchen an den isoelektrischen Punkt. Wir können also diese Maxima „isoelektrische" nennen. Das zweite Maximum muss durch die grosse Verkleinerung der Löslichkeit, durch sehr grosse Bildungsgeschwindigkeit der Fällungszentren und durch die der Verkleinerung der Stabilisierungsbedingungen (grosse Ionenkonzentrationen) verursacht sein. Diese Maxima können „Konzentrationsmaxima" genannt werden. Die Möglichkeit für eine Vergrösserung der Partikeln durch Rekristallisation

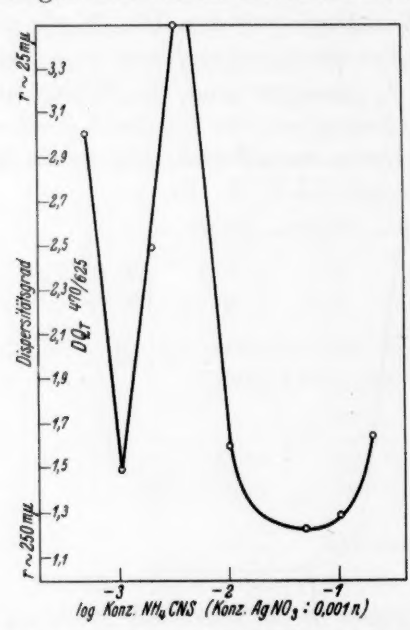


Fig. 9. Dispersitätsabhängigkeit der *AgCNS*-Teilchen von der Konzentrationsänderung der NH_4CNS-Lösungen 4 Minuten nach Mischen der Reaktionskomponenten.

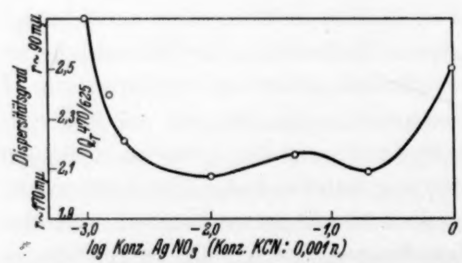


Fig. 10. Dispersitätsabhängigkeit der *AgCN*-Teilchen von der Konzentrationsänderung der $AgNO_3$-Lösungen 4 Minuten nach Mischen der Reaktionskomponenten.

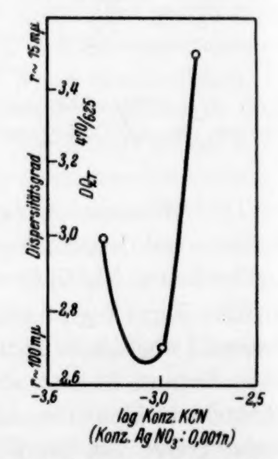


Fig. 11. Dispersitätsabhängigkeit der *AgCN*-Teilchen von der Konzentrationsänderung der *KCN*-Lösungen 4 Minuten nach Mischen der Reaktionskomponenten.

(Ostwalds Reifung) der Niederschlagszentren haben wir nur im Übergangsgebiet zwischen unseren beiden Maxima. Die Aggregationskristallisation (Tammanns Reifung) können wir natürlich bei allen Sekundärteilchen voraussetzen. Die Minima bei den grössten angewandten Konzentrationen sind das Resultat der Komplexbildung.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann ferner die Tatsache genannt werden, dass die Stabilitätseigenschaften eines Ions von der Substanz der Teilchen abhängen. So z. B. ist der Stabilisierungseffekt des Ag-Ions gegenüber $AgCNS$ von dem gegenüber $AgCN$ ganz verschieden. Die stabilisierende Eigenschaft eines Ions müssen wir also als eine Funktion der anderen beteiligten Ionen in jedem speziellen Falle betrachten.

Nach dem Charakter der Fällungskurven müssen wir annehmen, dass für die Erscheinung von zwei Maxima die Stabilisierungseffekte der beteiligten Ionen beinahe gleich sein müssen. Wenn der Stabilisationseffekt eines der Reaktionsionen sehr gross ist, dann resultiert nur das isoelektrische Fällungsmaximum. Im Gegensatz dazu haben wir bei sehr geringer stabilisierender Wirkung des Ions variierender Konzentration die Fällungskurve nur mit dem Konzentrationsmaximum.

Kruševac-Obilićevo (Jugoslawien), Laboratorium für physikalische Chemie.

Gemeinsame Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten unter Druck.

I. Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser aus seinen Gemischen mit Wasserstoff bei 20 und 30° C und Gesamtdruck bis 30 kg/cm².

Von

I. R. Kritschewsky, N. M. Shaworonkoff und V. A. Aepelbaum[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 35.)

Es wurde eine thermodynamische Methode zur Berechnung der gemeinsamen Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten unter Druck für den Fall ausgearbeitet, dass die Anwesenheit anderer gelöster Gase keinen Einfluss auf das thermodynamische Potential jedes gelösten Gases ausübt.

Die durch Versuche festgestellte Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser aus seinen Gemischen mit Wasserstoff bei 20° und 30° C und Gesamtdruck bis 30 kg/cm² stimmen mit den theoretischen Schlussfolgerungen überein.

Die gemeinsame Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten ist experimentell wenig erforscht[2]), und die theoretische Bearbeitung dieser interessanten und technisch wichtigen Frage erschöpft sich in der Behauptung, dass es keine Möglichkeit gibt, aus der Löslichkeit von reinen Gasen auf die von Gasgemischen zu schliessen[3]).

Theoretischer Teil.

Wir untersuchen die Löslichkeit von Gasgemischen in Flüssigkeit.

Wir nehmen an, dass der Dampfdruck des Lösungsmittels im Vergleich zum Gesamtdruck gering ist, so dass praktisch die Zusammensetzung des Gasgemisches, das im Gleichgewicht mit der Lösung steht, sich von der Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches nicht unterscheidet. Bei Gleichgewicht gilt

$$\mu_2 = \mu_2' \qquad (1)$$
$$\mu_3 = \mu_3',$$

wo μ_2, μ_3 die thermodynamische Potentiale der in die Flüssigkeit gelösten Gase und μ_2', μ_3' die thermodynamischen Potentiale der Gase im Gasgemisch sind.

---

[1]) Auszüge aus der Diplomarbeit von V. A. Aepelbaum. [2]) Claude, G., C.R. Acad. Sci. Paris **172** (1921) 974. Larsen, A. und Black, C., Ind. Engng. Chem. **17** (1925) 175. Wiebe, R. und Gaddy, V. L., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1487.
[3]) Bridgman, P. W., Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 8, Tl. 2. 1929. S. 398.

Wir wollen zwecks Vereinfachung annehmen, dass die Gase in Lösung keine Wirkung aufeinander ausüben. Dann hängt das thermodynamische Potential eines gelösten Gases nicht von der Anwesenheit anderer gelöster Gase, sondern nur von seinem Molenbruch x_2 oder x_3 ... ab — vorausgesetzt allerdings, dass der Gesamtdruck nicht über einige Zehner Atmosphären steigt[1]). μ_2', μ_3' hängt nur vom Druck des Gasgemisches (bei konstanter Zusammensetzung des Gasgemisches) ab.

Bei dieser Annahme sind, wie es leicht zu ersehen ist, bei gleichen thermodynamischen Potentialen des Reingases und desselben Gases im Gemisch ihre Löslichkeiten ebenfalls gleich.

In den weiteren Ausführungen gebrauchen wir aus Bequemlichkeitsgründen die Fugazität des Gases statt seines thermodynamischen Potentials. Die Fugazität, ein von LEWIS[2]) in die Thermodynamik eingeführter Begriff, ist das alter ego des thermodynamischen Potentials, mit dem sie durch folgende Definitionsgleichung verbunden ist

$$R\,T \ln f/f' = \mu - \mu'. \tag{2}$$

Für ideale Gase ist die Fugazität gleich dem Druck bzw. Partialdruck des betreffenden Gases. Die Fugazität des sich unter 1 Atm. Druck und in einem fiktiven idealisierten Zustand befindlichen Gases (Standardzustand des Gases) wird gleich 1 gesetzt. Dann kann die Fugazität einer Komponente des Gasgemisches nach der Gleichung (2) berechnet werden, indem man die Änderung des thermodanymischen Potentials beim isothermen Übergang von einem Mol Reingas aus dem Standardzustand in eine unendlich grosse Menge Gasgemisches gegebener Zusammensetzung bestimmt. Es kann gezeigt werden[3]), dass für einen solchen Übergang die Änderung des thermodynamischen Potentials durch die Gleichung:

$$R\,T \ln f_i = \mu_i - \mu_i^0 = R\,T \ln x_i + R\,T \ln P + \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} - v_{\mathrm{id}}\right) d\,P \tag{3}$$

---

[1]) Der Einfluss des hohen Druckes auf die Löslichkeit der Gase ist in dem in der nächsten Zeit im Druck erscheinenden Artikel von I. R. KRITSCHEWSKY und J. S. KASARNOWSKY ausführlich besprochen. [2]) LEWIS, G. N., Proc. Am. Acad. 37 (1901) 49. Z. physik. Chem. 38 (1901) 205. LEWIS, G. N. und RANDALL, M., Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. 1923. S. 190. [3]) Vgl. z. B. SCHOTTKY, W., ULICH, H. und WAGNER, C., Thermodynamik. Berlin 1929. S. 280, 284. [Wir bemerken, dass SCHOTTKY einen anderen Standardzustand benutzt, wir haben daher an seiner Gleichung (4) S. 280 eine entsprechende Korrektur vorgenommen.]

gegeben ist, wo f_i die Fugazität der Gasgemischkomponente, μ_i ihr thermodynamisches Potential, μ_i^0 das thermodynamische Potential der reinen Komponente im Standardzustand, x_i den Molenbruch der Komponente im Gemisch, P den Gesamtdruck, $(\partial v/\partial n_i)_{P, T, n_1, n_2 \ldots}$ das partielle Molvolumen der Komponente und v_{id} das Molvolumen der reinen Komponente im idealen Zustand bezeichnen. Es ist zu erwähnen, dass Gleichung (3) ebenso für die Berechnung der Fugazität des Reingases benutzt werden kann. In diesem Fall ist P der Gasdruck, x_i wird gleich 1 gesetzt, und statt des partiellen Molvolumens ist das Molvolumen des reinen Realgases zu setzen[1]).

Aus der Gleichung (3) ist zu ersehen, dass es für die Berechnung der Fugazität der Komponente nicht genügt, die $p—v—T$-Abhängigkeit für ein einzelnes Gasgemisch zu kennen, denn für die Berechnung des partiellen Molvolumens müssen die $p—v—T$-Daten für verschiedene Gaszusammensetzungen zur Verfügung stehen. Infolgedessen sind Berechnungen der Fugazität von Gasmischungskomponenten auf Grund experimenteller $p—v—T$-Bestimmungen selten[2]). Angesichts des Mangels an Versuchsangaben müssen wir zwecks Ermittlung der Fugazität zu irgendeiner erprobten Zustandsgleichung für das Gasgemisch greifen. In unseren weiteren Berechnungen haben wir die BEATTIE-BRIDGEMANsche Gleichung als die genaueste moderne Zustandsgleichung benützt. Die Konstanten der Zustandsgleichung nach BEATTIE-BRIDGEMAN sind aus den Konstanten der reinen Komponenten und aus der Zusammensetzung des Gasgemisches zu berechnen. Dann finden wir aus der $p—v—T—n_1—n_2$-Abhängigkeit $\partial v/\partial n_i$ und ermitteln f_i nach der Gleichung (3). Genaueres über diese mühevollen Berechnungen sowie über die umfangreiche Literatur für BEATTIE-BRIDGEMANsche Gleichung ist bei JELLINEK[3]) zu finden.

Wenn das thermodynamische Potential des gelösten Gases von der Anwesenheit anderer gelösten Gase nicht beeinflusst wird, und der Gesamtdruck einige Dutzend Atmosphären nicht überschreitet, hängt offenbar die Löslichkeit — Fugazität — Kurve des Gases nicht davon ab, ob ein reines Gas oder dasselbe Gas aus einem Gemisch gelöst wird. In speziellem Falle, wenn die Löslichkeit des reinen Gases dem HENRYschen Gesetz folgt (in seiner strengen thermo-

[1]) LEWIS, G. N. und RANDALL, M., loc. cit., S. 195. [2]) GIBSON, G. E. und SOSNICK, B., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2172. MERZ, A. R. und WHITTAKER, C. W., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1522. [3]) JELLINEK, K., Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. 4. 1933. S. 321.

dynamischen Fassung[1]), zeigt die Löslichkeitskurve des Gases aus dem Gasgemisch ebenfalls eine direkte Proportionalität zwischen dem Molenbruch des gelösten Gases und seiner Fugazität.

Wir betonen noch einmal, dass es für die Prüfung des HENRYschen Gesetzes notwendig ist, den Molenbruch des gelösten Gases mit seiner Fugazität zu vergleichen. Wir halten diese Bemerkung für nötig, da bis jetzt die Fugazität hartnäckig durch den Druck (Partialdruck) ersetzt wird.

In unserer gegenwärtigen Mitteilung bringen wir die Resultate der experimentellen Versuche über die Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser aus seinen Gemischen mit Wasserstoff. Die Löslichkeit von Kohlendioxyd übersteigt bedeutend die Löslichkeit von Wasserstoff, und man kann annehmen, dass die Anwesenheit des letzteren das thermodynamische Potential des in Wasser gelösten Kohlendioxyds nicht merklich ändern kann. Der Gesamtdruck des Gemisches von Kohlendioxyd und Wasserstoff überstieg in unseren Experimenten nicht 30 kg/cm^2, und wir müssen erwarten, dass bei gleicher Fugazität von reinem und mit Wasserstoff gemischtem Kohlendioxyd die Löslichkeit in Wasser gleich sein wird.

Experimenteller Teil und Diskussion.

Die Apparatur, mit welcher unsere Versuche ausgeführt wurden, ist in Fig. 1 dargestellt. Das Gas — ein Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff oder reines Kohlendioxyd — gelangte aus der Bombe durch ein Ventil in den Autoklaven, passierte das Wasser und entwich durch das Ausgangsventil in die Luft. Die ganze Versuchsperiode hindurch wurde mittels Regulierung von Ventilen der Druck im Autoklaven konstant gehalten. Der Druck wurde mit einem genauen Manometer auf $\pm 0{\cdot}1$ kg/cm^2 gemessen. Der Autoklav befand sich in einem grossen Wasserthermostaten, der mit einem Rührer und elektrischer Heizung versehen war. Die Temperatur wurde auf $\pm 0{\cdot}1^\circ$ C konstant gehalten.

Nach stundenlangem Gasdurchgang wurden die Ventile geschlossen und abgewartet, bis das Wasser sich von den Gasblasen befreit hatte. Gasbüretten wurden mit den Ventilen verbunden und Analysen der flüssigen Phase und der Gasphase durchgeführt. Etwa 10 cm^3 Wasser wurden aus dem Autoklaven in die Bürette gefüllt, in der über Quecksilber die Volumina des Wassers und des

[1]) LEWIS, G. N. und RANDALL, M., loc. cit., S. 233.

desorbierten Gases gemessen wurden. Ein Teil des Gases kam dann in eine andere Bürette, ähnlich der am Ausgangsventil, und dort wurde mittels Alkalilauge der Gehalt an Kohlendioxyd festgestellt. Durch Addition des desorbierten Volumens von Kohlendioxyd zu dem im Wasser gelöst verbliebenen erhielten wir die Löslichkeit von Kohlendioxyd. Sie ist für 20° und 30° C, verschiedene Gesamtdrucke und verschiedene Zusammensetzung des Gasgemischs in Tabelle 1 angeführt, und zwar in Form des Absorptionskoeffizienten nach BUNSEN[1]).

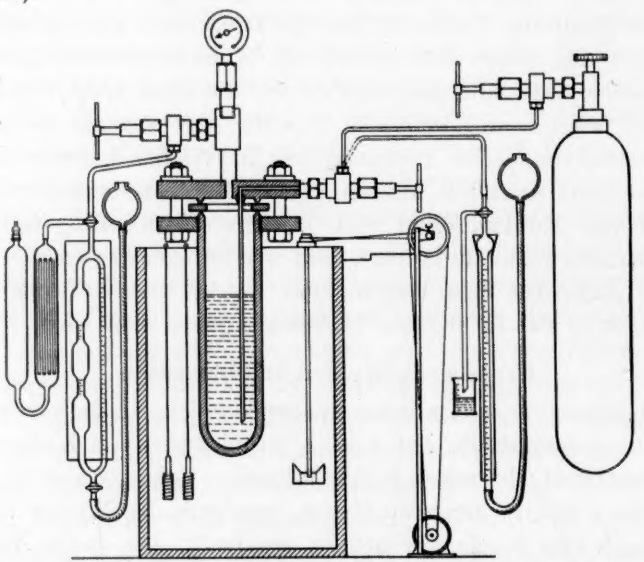


Fig. 1. Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen unter Druck.

Das Kohlendioxyd in der Gasphase wurde durch Absorption in Alkalilauge festgestellt, der Wasserstoff als Differenz. Die Übereinstimmung der Zusammensetzung der Gasphase mit der Zusammensetzung des ursprünglichen Gasgemisches diente als Kriterium des Gleichgewichtes. Im Falle des reinen Kohlendioxyds stellten wir gemäss den Anweisungen amerikanischer Forscher[2]) die Löslichkeit sowohl ausgehend von kleineren als auch von höheren Drucken fest.

---

[1]) Volumen der in 1 cm^3 Flüssigkeit gelösten Gasmenge bei 0° C und 1 Atm.

[2]) WIEBE, R., GADDY, V. L. und HEINS, C., Ind. Engng. Chem. **24** (1932) 823. J. Amer. chem. Soc. **55** (1932) 947. WIEBE, R. und GADDY, V. L., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 76.

Tabelle 1. **Löslichkeit des Kohlendioxyds aus seinen Gemischen mit Wasserstoff bei 20° und 30° C.**

20° C				30° C			
Prozent Kohlendioxyd im Gasgemisch	Gesamtdruck kg/cm²	Fugazität des Kohlendioxyds Atm.	Absorptionskoeffizient nach BUNSEN	Prozent Kohlendioxyd im Gasgemisch	Gesamtdruck kg/cm²	Fugazität des Kohlendioxyds Atm.	Absorptionskoeffizient nach BUNSEN
100·0	5	4·60	3·97	100·0	5	4·43	3·42
100·0	10	8·87	7·81	100·0	15	13·3	9·66
100·0	15	12·9	11·5	100·0	20	16·7	12·4
100·0	20	16·8	14·8	100·0	30	24·4	18,7
100·0	30	24·6	20·6	78·2	5	3·56	2·60
64·6	5	3·00	2·64	78·2	10	7·08	4·88
64·6	10	5·80	5·15	78·2	15	10·5	7·90
64·6	15	8·46	7·37	78·2	20	13·1	9·59
64·6	20	11·2	9·38	78·2	30	19·2	14·7
64·6	30	16·0	13·5	58·0	5	2·76	2·50
42·0	5	2·00	1·81	58·0	10	5·34	4·55
42·0	10	3·78	2·34	58·0	15	7·86	5·44
42·0	15	5·54	4·73	58·0	20	9·90	7·69
42·0	20	7·48	6·24	58·0	25	14·0	10·2
42·0	30	10·5	8·60	58·0	30	14·3	11·1
25·4	5	1·02	1·08	23·6	5	1·08	0·98
25·4	10	2·34	1·92	23·6	10	2·18	1·49
25·4	15	3·36	3·01	23·6	15	3·22	2·23
25·4	20	4·43	3·38	23·6	20	4·06	3·13
25·4	30	6·62	5·32	23·6	30	6·10	4·55

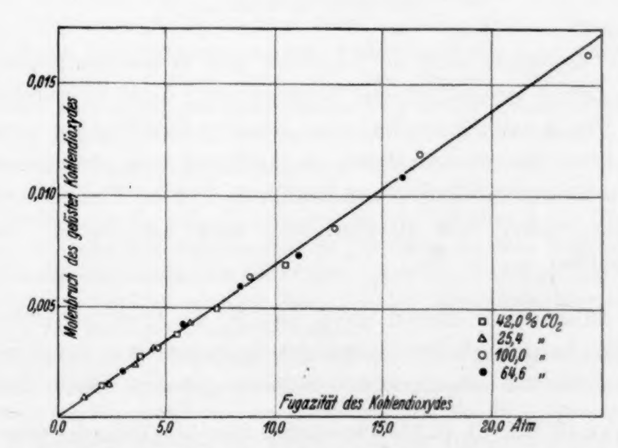


Fig. 2. **Löslichkeit von Kohlendioxyd aus seinen Gemischen mit Wasserstoff bei 20° C in Wasser.**

Für Gemische von Kohlendioxyd und Wasserstoff ist die p—v—T-Abhängigkeit nicht festgestellt, deswegen haben wir die Fugazität von Kohlendioxyd in seinen verschiedenen Gemischen mit Wasserstoff nach der BEATTIE-BRIDGEMANschen Gleichung berechnet. Um einheitlich vorzugehen, wurde die Fugazität des reinen Kohlendioxyds ebenfalls nach dieser Gleichung berechnet.

Trägt man die Löslichkeit von Kohlendioxyd, in Molenbrüchen ausgedrückt, als Funktion der Fugazitäten auf, so erhält man, wie aus den Fig. 2 und 3 zu ersehen ist, einen einzigen glatten Linienzug (und zwar eine gerade Linie), was die oben erwähnte Sachlage bestätigt: bei gleicher Fugazität ist die Löslichkeit von Kohlendioxyd

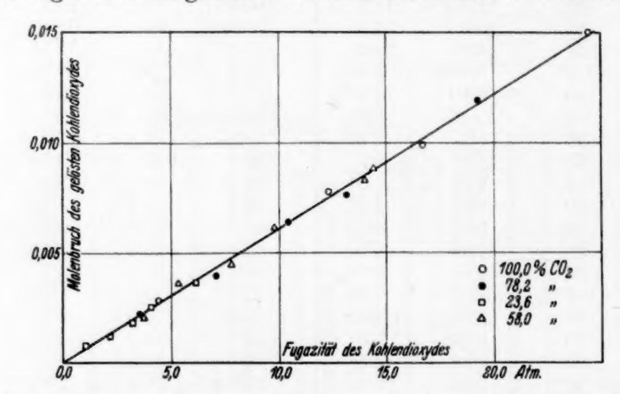


Fig. 3. Löslichkeit von Kohlendioxyd aus seinen Gemischen mit Wasserstoff bei 30 C° in Wasser.

in reinem Zustande und im Gemisch mit Wasserstoff die gleiche, wenn der Druck einige Dutzend Atmosphären nicht übersteigt.

Die Fig. 2 und 3 stellen eine schöne Bestätigung sowohl der BEATTIE-BRIDGEMANschen Zustandsgleichung wie unserer Annahme dar, dass wässerige Lösungen von Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur bis zu Gasdrucken von 30 Atm. sehr nahe als „ideal" betrachtet werden dürfen.

Wir fühlen uns Herrn Prof. Dr. N. F. JUSCHKEWITSCH, dem Inhaber des Lehrstuhls für Chemische Grossindustrie, für sein liebenswürdiges Interesse an unserer Arbeit zu grossem Dank verbunden.

Moskau (U.S.S.R.), D. I. MENDELEEFFS Chemisch-Technologisches Institut. Katheder für Chemische Grossindustrie.

Die Theorie der stufenweisen Titration der Säure- und Basengemische.

Von

S. Kilpi.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 10. 35.)

Es werden die Gleichungen zur Berechnung der stöchiometrischen Äquivalenzpunkte sowie der Titrationsendpunkte in der stufenweisen Titration eines Säuregemisches von beliebiger Zusammensetzung abgeleitet. Für das Auftreten eines Maximums des Potentialsprunges am ersten Äquivalenzpunkt eines Gemisches von zwei Säuren mit den Konzentrationen C_1 und C_2 muss $K_1 C_1 > RK_2 C_2$ bei $C_2 > C_1$ und $K_1 C_2 > RK_2 C_1$ bei $C_1 > C_2$ sein. R wächst von dem Werte 13·93 der äquimolekularen Mischungen bis 27 bei Mischungen, in denen die andere Komponente in unendlich grossem Überschuss vorkommt. Der Wert 27 kommt beim Titrieren einer schwachen Säure bzw. Base in Wasserlösung vor, in welchem Falle das Wasser als die schwächere Säure bzw. Base des Gemisches dient. — Der Fehler, der von der Verschiebung des Titrationsendpunktes von dem Äquivalenzpunkt verursacht wird, tritt neben den Titrationsfehlern um so weniger in Vorschein, je äquimolekularer die Säuren sind. In äquimolekularen Säuregemischen fällt der Endpunkt der potentiometrischen Titration immer mit dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt zusammen, unabhängig von der Grösse K_1/K_2.

Die Bedingung der Titrierbarkeit eines Ampholyten entspricht der Titrierbarkeit einer einzigen Säure bzw. Base. Bei $K_{HA} > K_{BOH}$ soll für das Auftreten des bezüglichen Maximums des p_H-Sprunges beim Titrieren mit einer starken Base $Kc > 27\, K_w$ sein, wenn K der kleinere Wert von K_{HA} und K_w/K_{BOH} ist. Bei $K_{BOH} > K_{HA}$ gilt dieselbe Bedingung der Titrierbarkeit mit einer starken Säure, wenn K der kleinere von K_{BOH} und K_w/K_{HA} ist. Für den Titrationsfehler beim Titrieren eines Ampholyten mit einer starken Base ist der kleinere Wert von K_{HA} und K_w/K_{BOH} massgebend, während beim Titrieren mit einer starken Säure der kleinere Wert von K_{BOH} und K_w/K_{HA} massgebend ist.

Starke Säuren bzw. Basen lassen sich in Ampholytlösungen titrieren, wenn entweder $K_{HA} K_{BOH} \gg K_w$ oder $K_{HA} K_{BOH} \ll K_w$ ist. Die Grenze der Titrierbarkeit ist dieselbe, wie beim Titrieren von zwei Säuren bis zum ersten Äquivalenzpunkt, wenn die Dissoziationskonstanten der Säuren gleich K_{HA} und K_w/K_{BOH} sind, bzw. dieselbe, wie beim Titrieren von zwei Basen mit den Dissoziationskonstanten K_{BOH} und K_w/K_{HA} bis zum ersten Äquivalenzpunkt.

Bei $K_{HA} K_{BOH} > K_w$ bekommt man aus dem Hydrolysengrad des Na-Salzes eines Ampholyten die Hydrolysenkonstante der Base statt der wirklichen Dissoziationskonstante der Säure und aus dem Hydrolysengrad des HCl-Salzes des Ampholyten die Hydrolysenkonstante der Säure statt der wirklichen Dissoziationskonstante der Base. Bei $K_{HA} K_{BOH} < K_w$ ergeben sich aus dem Hydrolysengrad des Na- bzw. des HCl-Salzes die wirklichen Dissoziationskonstanten der Säure bzw. der Base.

Einleitung.

Beim Titrieren eines Säure- bzw. Basengemisches hat die Potentialsprungkurve im allgemeinen mehrere Maxima und Minima. Die Voraussetzung für das Gelingen der stufenweisen Titration eines solchen Gemisches ist, dass die Maxima genügend scharf sind und an stöchiometrisch richtigen Stellen vorkommen. Dieses kann mit Hilfe der die Pufferkapazität darstellenden Gleichung von VAN SLYKE[1]) ermittelt werden. Man bekommt, wie aus folgendem ersichtlich, aus ihr Gleichungen, mit denen die Wasserstoffionkonzentration des bezüglichen Titrationsendpunktes sich bis zu der Grenze der Titrierbarkeit exakt berechnen lässt.

Diese die Titration der Säuregemische betreffenden Gleichungen führten zu einigen früher nicht vorhergesehenen Schlussfolgerungen für das Verhalten der Säure—Basen-Gemische in der Titration. Sie seien deshalb dargestellt, obgleich die stufenweise Titration der Säure—Basen-Gemische früher mathematisch behandelt worden ist[2]).

Die Beziehungen der stufenweisen Titration kommen an dem ersten Äquivalenzpunkt eines Gemisches von zwei Säuren typisch vor. Dieser Fall ist deshalb im folgenden vollständiger behandelt worden. Die Titration eines Säuregemisches von beliebiger Zusammensetzung lässt sich in analoger Weise behandeln. Nur sind die Berechnungen verwickelter. Die Behandlung wurde auch dem Fall der Titration von Ampholyten angepasst.

Die Gleichungen zur Berechnung der Titrationsendpunkte in einem Säure- bzw. Basengemisch.

Zur Berechnung der Minimumpunkte der Pufferkapazität eines beliebigen Säuregemisches ist die Pufferkapazitätsgleichung in ihrer allgemeinsten Form anzuwenden:

$$P = 2\cdot 3\left\{\frac{K_1[cH^+]C_1}{(K_1+[cH^+])^2}+\cdots+\frac{(K_\nu[cH^+]C_\nu}{(K_\nu+[cH^+])^2}+\frac{K_{\nu+1}[cH]C_{\nu+1}}{(K_{\nu+1}+[cH^+])^2}+\cdots\right.$$
$$\left.+\frac{K_n[cH^+]C_n}{(K_n+[cH^+])^2}+[cH^+]+[cOH^-]\right\}. \qquad (1)$$

In bezug auf die Dissoziationskonstanten sei

$$K_1 > K_2 > \ldots > K_\nu > K_{\nu+1} \cdots > K_n.$$

$C_1, C_2, \ldots C_\nu, C_{\nu+1}, \ldots, C_n$ stellen die bezüglichen Konzentrationen der Säuren dar.

---

[1]) VAN SLYKE, J. biol. Chem. **52** (1922) 553. KILPI, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 223. [2]) Vgl. insbesondere ROLLER, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3485.

Die Wasserstoffionkonzentration der Minimumpunkte ist im allgemeinen nicht in expliziter Form anzugeben. Doch lassen sich Gleichungen ableiten, mit denen die Konzentrationen verhältnismässig leicht und exakt zu berechnen sind. Am νten Äquivalenzpunkt, welcher hier betrachtet sei, ist $[cH^+]$ kleiner als K_1 bis K_ν und grösser als $K_{\nu+1}$ bis K_n. Deshalb ist es vorteilhaft die Gleichung, welche aus (1) für die Berechnung von $[cH^+]_m$ der minimalen bzw. maximalen Pufferkapazität am νten Äquivalenzpunkt sich ergibt, in der Form:

$$\left.\begin{array}{l} [cH^+]_m = \sqrt{\left\{K_w + \sum_{\nu+1}^{n} K_n C_n \frac{1-1/\sigma_n}{(1+1/\sigma_n)^3}\right\} \Big/ \left\{1 + \sum_{1}^{\nu} \frac{C_n}{K_n} \cdot \frac{1-\sigma_n}{(1+\sigma_n)^2}\right\}} \\ \sigma_n = [cH^+]_m / K_n . \end{array}\right\} \quad (2)$$

zu schreiben. $1/\sigma_n$ im Zähler und σ_n im Nenner sind in Vergleich zu Eins klein, wenn die stufenweise Titration möglich ist. Mit (2) bekommt man deshalb den richtigen Wert von $[cH^+]_m$ durch Annäherungsrechnung, wobei zur Berechnung des ersten Annäherungswertes $1/\sigma_n$ bzw. σ_n neben Eins vernachlässigt werden dürfen. Die zu erhaltenden Werte konvergieren schnell gegen den richtigen Wert.

Zur Berechnung der stöchiometrischen Wasserstoffionkonzentration am νten Äquivalenzpunkt bekommt man aus den Gleichungen:

$$[cH^+] + [cNa^+] = [cOH^-] + \sum_{1}^{n} [cA_n^-] \quad (3)$$

$$[cNa^+] = C_1 + C_2 + \ldots + C_\nu \quad (4)$$

$$[cHA_n] + [cA_n^-] = C_n \quad (5)$$

$$[cH^+]\,[cA_n^-]/[cHA_n] = K_n \quad (6)$$

die Gleichung[1]):

$$[cH^+]_e = \sqrt{\left\{K_w + \sum_{\nu+1}^{n} K_n C_n \Big/ (1+1/\sigma_n)\right\} \Big/ \left\{1 + \sum_{1}^{\nu} \frac{C_n}{K_n} \cdot \frac{1}{1+\sigma_n}\right\}}. \quad (7)$$

Am letzten Äquivalenzpunkt lauten die Gleichungen:

$$[cH^+]_m = \sqrt{K_w \Big/ \left\{1 + \sum_{1}^{n} \frac{C_n}{K_n} \cdot \frac{1-\sigma_n}{(1+\sigma_n)^3}\right\}}, \quad (2')$$

bzw.:

$$[cH^+]_e = \sqrt{K_w \Big/ \left\{1 + \sum_{1}^{n} \frac{C_n}{K_n} \cdot \frac{1}{1+\sigma_n}\right\}}. \quad (7')$$

Wenn die Säure HA_n sehr schwach ist, ist die Gleichung (7′) nicht

[1]) Vgl. ROLLER, loc. cit., S. 3488.

geeignet zur Berechnung von $[cH^+]_e$. Aus der am $n$ten Äquivalenzpunkt nach (3), (4) und (5) geltenden Beziehung:

$$[cOH^-] = \sum_1^n [cHA_n] + [cH^+] \tag{8}$$

in welcher $[cH^+]$ bei schwachen Säuren vernachlässigt werden darf, und aus der Gleichung (6) ergibt sich:

$$[cOH^-]_e = \frac{-K_w/K_n + \sum_1^{n-1} \frac{C_n \sigma_n}{1+\sigma_n}}{2} + \sqrt{\left(\frac{-K_w/K_n + \sum_1^{n-1} \frac{C_n \sigma_n}{1+\sigma_n}}{2}\right)^2 + \frac{K_w}{C_n}\left(C_n + \sum_1^{n-1} \frac{C_n \sigma_n}{1+\sigma_n}\right)}, \tag{9}$$

mit welcher Gleichung $[cH^+]_e$ am $n$ten Äquivalenzpunkt bei schwachen Säuren leichter als mit (7′) zu berechnen ist. Bei Gegenwart einer einzigen Säure ist $n = 1$ zu setzen und die Gleichung stellt die Wasserstoffionkonzentration des Salzes einer einzigen schwachen Säure dar[1]).

Betreffend die Verdrängungstitration eines Gemisches der Salze von schwachen Säuren lauten die Gleichungen des letzten Äquivalenzpunktes, bei welchem die stärkste Säure des Gemisches freigemacht wird:

$$[cH^+]_m = \sqrt{K_w + \sum_1^n K_n C_n \frac{1 - 1/\sigma_n}{(1 + 1/\sigma_n)^3}}, \tag{2''}$$

$$[cH^+]_e = \sqrt{K_w + \sum_1^n K_n C_n/(1 + 1/\sigma_n)}. \tag{7''}$$

Bei stärkeren Säuren ist es vorteilhafter mit der Gleichung zu rechnen, welche sich aus (6) mit Hilfe der am bezüglichen Äquivalenzpunkt geltenden Gleichung:

$$[cH^+] = \sum_1^n [cA_n^-] + [cOH^-] \tag{10}$$

---

[1]) Vgl. Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 286. Aus (7′) ergibt sich (9″) und aus der obigen Gleichung (9) die Gleichung (31). Die zur Ableitung der Gleichung (9″) angewendete Methode entspricht weniger exakt den Beziehungen in der Lösung als die oben angegebene. Es wurde nämlich in der Berechnung des Minimumpunktes die Konzentration des Reaktionsproduktes (im fraglichen Falle $[cA^-]$) als konstant angenommen im Vergleich mit den Konzentrationen der reagierenden Stoffe (im fraglichen Falle $[cOH^-]$ und $[cHA]$). Mit dieser annähernd geltenden Annahme bekommt man mit der Minimumbedingung den stöchiometrischen Äquivalenzpunkt richtig.

abzuleiten ist. Weil $[cOH^-]$ neben $\sum_1^n [cA_n^-]$ vernachlässigt werden darf, ergibt sich[1]):

$$[cH^+]_e = \frac{-K_1 + \sum_2^n \frac{C_n/\sigma_n}{1+1/\sigma_n}}{2} + \sqrt{\left(\frac{-K_1 + \sum_2^n \frac{C_n/\sigma_n}{1+1/\sigma_n}}{2}\right)^2 + K_1\left(C_1 + \sum_2^n \frac{C_n/\sigma_n}{1+1/\sigma_n}\right)}. \quad (11)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (2) und (7) ist zu berechnen, um wie viel der Minimumpunkt der Pufferkapazität bzw. der Endpunkt der potentiometrischen Titration von dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt abweicht. Im allgemeinen brauchen nur die Terme berücksichtigt zu werden, welche die νte und $\nu+1$te Säure bzw. in (2′) und (7′) die schwächste Säure und in (2″) und (7″) die stärkste Säure betreffen.

Die Pufferwirkung hat kein dem νten Äquivalenzpunkt entsprechendes Minimum oder Maximum, wenn es keinen Wert $[cH^+]$ gibt, welcher der Gleichung (2) genügt. Durch Probieren kann in dieser Weise der Grenzwert $K_\nu/K_{\nu+1}$ der Titrierbarkeit aufgesucht werden.

Die stufenweise Titration eines Gemisches von zwei Säuren.

Für die Berechnung von $[cH^+]$ des ersten maximalen Potentialsprunges beim Titrieren eines Gemisches von zwei Säuren mit den Dissoziationskonstanten $K_1 > K_2$ ergibt sich aus (2):

$$\left.\begin{aligned} [cH^+]_m &= \sqrt{\left\{K_w + K_2 C_2 \frac{1-1/\sigma_2}{(1+1/\sigma_2)^3}\right\} \Big/ \left\{1 + \frac{C_1}{K_1}\cdot\frac{1-\sigma_1}{(1+\sigma_1)^3}\right\}}, \\ \sigma_1 &= [cH^+]_m/K_1, \\ 1/\sigma_2 &= K_2/[cH^+]_m. \end{aligned}\right\} \quad (2''')$$

Nach (7) ist $[cH^+]_e$ des stöchiometrischen Äquivalenzpunktes:

$$[cH^+]_e = \sqrt{\{K_w + K_2 C_2/(1+1/\sigma_2)\} \Big/ \left\{1 + \frac{C_1}{K_1} \Big/ (1+\sigma_1)\right\}}. \quad (7''')$$

In bezug auf ein äquimolekulares Säuregemisch ist am ersten Äquivalenzpunkt:

$$[cH^+]_m = [cH^+]_e = \sqrt{K_1 K_2}, \quad (10)$$

---

[1]) Vgl. Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 233.

wenn K_w und Eins neben den anderen Termen der bezüglichen Binome vernachlässigt werden dürfen. Dieses ist zulässig bei schwachen Säuren in den bei den Titrationen vorkommenden Konzentrationen[1]. Aus $d^2P/d[cH^+]^2$ ist ersichtlich, dass die Pufferwirkung ein Minimum am Äquivalenzpunkt hat, wenn:

$$K_1/K_2 > 13{\cdot}93. \tag{11}$$

Bei kleineren Werten von K_1/K_2 hat die Pufferwirkung ein Maximum. Nur wenn (11) erfüllt ist, tritt ein maximaler Potentialsprung am ersten Äquivalenzpunkt auf. Die Titrationsgenauigkeit ist abhängig von der Grösse der bezüglichen Pufferwirkung, welche um so kleiner ist, je grösser K_1/K_2 ist[1].

Wenn $C_1 \neq C_2$, ist die vollständige Auflösung der Gleichungen (2''') und (7''') in bezug auf $[cH^+]_m$ bzw. $[cH^+]_e$ schwierig. Aber diese Werte sind durch stufenweise Näherungsrechnung leicht zu berechnen, weil $1/\sigma_2$ und σ_1 klein in Vergleich mit Eins sind, wenn die stufenweise Titration überhaupt möglich ist.

In den Gleichungen (2''') und (7''') ist die Mitwirkung von Wasser berücksichtigt worden. Diese kommt bei den schwächsten Säuren und bei sehr kleinen Konzentrationen zum Vorschein, in welchen Fällen die Säureeigenschaften des Wassers neben denen der anderen Säuren in den Rechnungen berücksichtigt werden müssen. Die Gleichungen (2''') und (7''') stellen demnach eigentlich den Fall der stufenweisen Titration dreier Säuren dar. Um die Bedingungen der stufenweisen Titration zweier Säuren für sich zu untersuchen, sei angenommen, dass diese Mitwirkung des Wassers vernachlässigt werden darf. Wie aus der Pufferkapazitätsgleichung abzuleiten ist, ist diese Vernachlässigung praktisch zulässig, wenn die Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} C_1 \text{ und } C_2 &\gg K_1, \\ K_2 C_2^2/C_1 &\gg K_w. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

erfüllt sind. Mit dieser Voraussetzung dürfen statt (2''') und (7''') die einfacheren Gleichungen:

$$[cH^+]_m = \sqrt{K_1 K_2 \frac{C_2}{C_1} \frac{1 - 1/\sigma_2}{(1 + 1/\sigma_2)^3} \cdot \frac{(1+\sigma_1)^3}{1 - \sigma_1}}, \tag{2''''}$$

$$[cH^+]_e = \sqrt{K_1 K_2 \frac{C_2}{C_1} \frac{1 + \sigma_1}{1 + 1/\sigma_2}} \tag{7''''}$$

angewendet werden.

---

[1]) Vgl. Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 441.

Gemäss dem oben Gesagten hat man in der Lösung eines Salzes ein Säuregemisch an seinem ersten Äquivalenzpunkt, in dem Wasser als die schwächere Säure dient. Dementsprechend stellt die Gleichung (7'''') die Wasserstoffionenkonzentration des Salzes einer schwachen Säure dar, wenn statt K_2 die Dissoziationskonstante $K_w/[H_2O]$ des Wassers geschrieben wird:

$$[cH^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot \frac{K_w}{[H_3O]} \cdot \frac{[H_2O]}{C}(1+\sigma)} = \sqrt{\frac{K_{HA} K_w}{C}(1+\sigma)} = \sqrt{\frac{K_{HA} \cdot K_w}{[cA^-]}} \quad (13)$$

$1/\sigma_2 = K_w/[H_2O] \cdot [cH^+]$ darf neben Eins vernachlässigt werden.

Bei grösseren Werten von K_1/K_2 kann in den Ausdrücken σ_1 und $1/\sigma_2$ der Gleichungen (2'''') und (7'''') statt $[cH^+]$ der Wert $\sqrt{K_1 K_2 C_2/C_1}$ geschrieben werden. Dann bekommt man der Gleichung von ROLLER entsprechend[1]):

$$\Delta\, p_{cH}^{(e)} = \log[cH^+]_m/[cH^+]_e = 0{\cdot}65\left(\sqrt{\frac{K_2 C_1}{K_1 C_2}} - \sqrt{\frac{K_2 C_2}{K_1 C_1}}\right). \quad (14)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung darf im allgemeinen die Abweichung des Endpunktes der potentiometrischen Titration von dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt berechnet werden. Aber zum Aufsuchen der Grenze der potentiometrischen Titrierbarkeit sowie zur Berechnung der Abweichung nahe an der Grenze der Titrierbarkeit sind die exakt geltenden Gleichungen (2'''') und (7'''') anzuwenden.

In der Tabelle 1 sind die durch Probieren aufgesuchten Grenzen der Titrierbarkeit angegeben. An derselben Stelle ist auch die Gleichung:

$$d^2P/d[cH^+]^2 = O \quad (15)$$

erfüllt: Die Pufferkapazitätskurve hat hier einen Wendepunkt.

Tabelle 1.

C_1/C_2 bzw. C_2/C_1	K_1/K_2	$R = K_1C_1/K_2C_2$ bzw. K_1C_2/K_2C_1	$\lvert \Delta\, p_{cH}^{(e)} \rvert$
1	13·9	13·9	0·000
0·998	14·29	14·25	0·024
0·875	20·00	17·50	0·183
0·458	50·00	22·90	0·315
0·2487	10^2	24·87	0·351
0·02675	10^3	26·75	0·363
$6 \cdot 10^{-5}$ [2])	$4{\cdot}5 \cdot 10^5$	27·00	0·373

Wie aus der Tabelle zu ersehen, ist die Grenze der Titrierbarkeit in der stufenweisen Titration von dem Konzentrationsverhältnis C_1/C_2

[1]) ROLLER, loc. cit., S. 3494. [2]) Berechnet nach der Grenze der Titrierbarkeit von Kohlensäure in zweiter Stufe (KILPI, Z. physik. Chem. (A) 173 (1935) 439).

abhängig. Sie verhält sich symmetrisch in bezug auf beiden Komponenten: Bei denselben Werten von C_1/C_2 und C_2/C_1 ist die Grenze dieselbe. Je mehr die Konzentrationen voneinander abweichen, um so grösser muss für die Titrierbarkeit K_1/K_2 sein. Die in der Tabelle angegebene Verhältniszahl R wächst von dem Wert 13·93 der äquimolekularen Mischungen (vgl. S. 244) bis 27 bei Mischungen, in denen der andere Komponent in unendlich grossem Überschuss vorkommt. Dieses ist in Fig. 1 graphisch dargestellt worden, in welcher die Abhängigkeit des R von lg C_1/C_2 zu ersehen ist. Der Grenzwert 27 von R kommt in der Titrierbarkeitsgrenze einer schwachen Säure in Wasserlösung vor, wobei das Wasser als die schwächere Säure dient (vgl. S. 244):

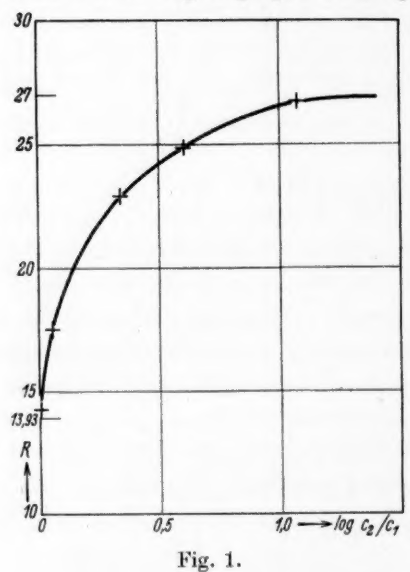


Fig. 1.

$$\left.\begin{aligned} K_{HA}\cdot C &= 27\cdot K_w \\ &= 27\cdot\frac{K_w}{[H_2O]}\cdot[H_2O]. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

In der Tabelle sind auch die aus (2'''') und (7'''') sich ergebenden Werte $|\Delta p_{cH}^{(e)}|$ der Verschiebung des Wendepunktes von dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt angegeben. Bei voneinander abweichenden Konzentrationen der Säuren ist die Verschiebung um so grösser, je mehr die Konzentrationen voneinander abweichen. $|\Delta p_{cH}^{(e)}|$ nähert isch dabei asymptotisch dem Wert 0·373 eines Gemisches, die die andere Komponente in unendlich grossem Überschuss enthält.

Der Titrationsfehler ist in Prozent gleich $P\cdot\Delta p_{cH}\cdot 100/C$, wenn der Endpunkt mit einer Genauigkeit von Δp_{cH} bestimmt werden kann. In den der Grenze der Titrierbarkeit naheliegenden Fällen muss die Pufferkapazität nach ihrer exakt geltenden Gleichung berechnet werden. Aber bei grösseren Werten von K_1/K_2 dürfen zur Berechnung des Titrationsfehlers σ_1 und $1/\sigma_2$ in den Gleichungen (2'''') und (7'''') neben Eins vernachlässigt werden, und man bekommt durch Einsetzen von $[cH^+]_e$ in die Pufferkapazitätsgleichung:

$$P = 4{\cdot}6\sqrt{C_1 C_2 K_2/K_1}. \quad (17)$$

Der Titrationsfehler F in Prozent der Säure HA_1 ist dann:

$$F = \pm 4{\cdot}6 \cdot 100 \cdot \Delta\, p_{cH} \sqrt{K_2 C_2 / K_1 C_1} \tag{18}$$

und in Prozent der Säure HA_2:

$$F = \pm 4{\cdot}6 \cdot 100 \cdot \Delta\, p_{cH} \cdot \sqrt{K_2 C_1 / K_1 C_2}. \tag{19}$$

Der Fehler, welcher von der Verschiebung $\Delta\, p_{cH}^{(e)}$ des theoretisch berechneten Titrationsendpunktes von dem Äquivalenzpunkt verursacht wird, tritt neben dem Titrationsfehler F um so mehr hervor, je mehr die Konzentrationen voneinander abweichen. In äquimolekularen Säuregemischen stimmen die beiden Punkte miteinander immer überein. Im allgemeinen darf der von der genannten Verschiebung verursachte Fehler neben den Titrationsfehlern vernachlässigt werden. Nur wenn die Konzentrationen der Säuren viel voneinander abweichen, wie es beim Titrieren einer Säure in wässeriger Lösung der Fall ist, kann der durch die Verschiebung verursachte Fehler über die Fehler der Endpunktsbestimmung steigen[1]). In der Tabelle 2 sind die beiden genannten Fehler vergleichsweise für $K_1/K_2 = 10^4$ und für verschiedene Werte C_1/C_2 angegeben. Die Fehler sind in Prozent der in kleineren Mengen vorkommenden Säure berechnet worden. Zur Berechnung von F ist als die Genauigkeit der Endpunktsbestimmung $\pm 0{\cdot}1\ p_{cH}$ angenommen. Bei der potentiometrischen Titration ist die Genauigkeit grösser.

Der durch die Verschiebung verursachte Fehler kommt immer mit negativen Zeichen vor, wenn er in Prozent der in kleinerer Menge vorkommenden Komponente angegeben wird. Denn das Maximum des p_H-Sprunges beim Basenzusatz tritt zu früh auf, wenn die stärkere Säure in kleinerer Menge vorkommt, während der maximale p_H-Sprung zu spät auftritt, wenn die Konzentration der schwächeren Säure kleiner ist.

Tabelle 2.

C_1/C_2 bzw. C_2/C_1	$\lvert \Delta\, p_{cH}^{(e)} \rvert$	$P \cdot \Delta\, p_{cH}^{(e)} \cdot 100/C$	$10P/C$
1	0·000	0·00	±0·45
0·875	0·000	0·00	±0·48
0·458	0·006	−0·04	±0·66
0·2487	0·010	−0·09	±0·90
0·02675	0·045	−1·19	±2·64

Am zweiten Äquivalenzpunkt verhält sich das Säuregemisch im allgemeinen wie eine einzige Säure. Wenn $K_1 \gg K_2$ ist, sind die Puffer-

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 427.

kapazität und die Titrationsgenauigkeit nur von der schwächeren Säure abhängig. Anderenfalls müssen bei der Berechnung derselben beide Säuren berücksichtigt werden. Mit Berücksichtigung der beiden Säuren wird die Pufferkapazität im Fall der Titrierbarkeit der Säuren zum zweiten Äquivalenzpunkt mit der Gleichung:

$$P = 4{\cdot}6 \sqrt{(K_w (C_1/K_1 + C_2/K_2)}$$

dargestellt.

Die Titration der Säure- und Basengemische sowie der Ampholytlösungen.

Die Gemische der Säuren und Basen verhalten sich bei der Titration analog wie die Säuregemische. Es sei die Titration einer Lösung betrachtet, welche eine schwache Säure der Konzentration C_1 und eine schwache Base der Konzentration C_2 enthält. Die Gleichung der Pufferkapazität lautet[1]):

$$P = 2{\cdot}3 \left\{ \frac{K_{HA}[cH^+]C_1}{(K_{HA}+[cH^+])^2} + \frac{K_{BOH}[cOH^-]C_2}{(K_{BOH}+[cOH^-])^2} + [cH^+] + [cOH^-] \right\}. \quad (20)$$

Durch Einführen von

$$K'_{HA} = K_w/K_{BOH} \quad (21)$$

ergibt sich:

$$P = 2{\cdot}3 \left\{ \frac{K_{HA}[cH^+]C_1}{(K_{HA}+[cH^+])^2} + \frac{K'_{HA}[cH^+]C_2}{(K'_{HA}+[cH^+])^2} + [cH^+] + [cOH^-] \right\}. \quad (20')$$

Die Titrationskurve ist demnach analog der Titrationskurve eines Gemisches zweier Säuren mit den Dissoziationskonstanten K_{HA} und K'_{HA}.

Beim Titrieren der Säure bzw. der Base eines Säure—Basen-Gemisches kommt in der Titration der Potentialsprung in Frage, welcher dem zweiten Äquivalenzpunkt zweier Säuren bzw. zweier Basen entspricht. Für diesen gelten beim Titrieren mit einer Base die Gleichungen:

---

[1]) Für die Ableitung von (20), die früher nicht dargestellt worden ist, kann man von der wegen der Elektroneutralität geltenden Gleichung:

$$[B]=[cA^-]+[cOH^-]-[cH^+]-[cB^+]$$

ausgehen, in welcher mit $[B]$ die zu der Lösung zugefügte Menge der starken Base in Molen pro Liter Lösung bezeichnet ist. Mit Hilfe der Dissoziationsgleichung der Säure, Base und des Wassers lässt sich die rechte Seite der Gleichung als eine Funktion einer einzigen Veränderlichen $[cH^+]$ darstellen. Durch Differentiation von $[B]$ nach p_{cH} bekommt man dann die Gleichung der Pufferkapazität in der Form (20).

$$\left.\begin{aligned}
[cH^+]_m &= \sqrt{K_w \Big/ \left\{1 + \frac{C_1}{K_{HA}} \cdot \frac{1-\sigma}{(1+\sigma)^3} + \frac{K_{BOH} C_2}{K_w} \cdot \frac{1-\beta}{(1+\beta)^3}\right\}} \\
[cH^+]_e &= \sqrt{K_w \Big/ \left\{1 + \frac{C_1}{K_{HA}} \cdot \frac{1}{1+\sigma} + \frac{K_{BOH} C_2}{K_w} \cdot \frac{1}{1+\beta}\right\}} \\
\sigma &= [cH^+]/K_{HA} \\
\beta &= [cH^+] K_{BOH}/K_w
\end{aligned}\right\}, \quad (22)$$

die durch Einsetzen von (21) in (2′) und (7′) zu erhalten sind.

Weil bei den schwachen Säuren in den bei der Titration vorkommenden Konzentrationen im Nenner Eins neben den anderen Termen vernachlässigt werden darf, kann die Pufferkapazität am genannten Äquivalenzpunkt mit:

$$P = 4{\cdot}6 \sqrt{\left(\frac{C_1}{K_{HA}} \cdot \frac{1}{1+\sigma} + \frac{K_{BOH} C_2}{K_w} \cdot \frac{1}{1+\beta}\right) K_w} \sim 4{\cdot}6 \sqrt{\frac{K_w C_1}{K_{HA}} + K_{BOH} C_2} \quad (23)$$

dargestellt werden. Die Wasserstoffionenkonzentration und die Pufferkapazität zweier Säuren sind in erster Linie abhängig von der schwächeren Säure und dementsprechend in diesem Fall von dem kleineren der Werte K_{HA} und K_w/K_{BOH}. Wenn diese stark voneinander abweichen, ist die Titration analog der Titration einer einzigen Säure.

Wie aus (21) sich ableiten lässt, ist bei $K_{HA} \geqq K_{BOH}$ und:

bei $\frac{K_{HA}}{K'_{HA}}$ bzw. $\frac{K'_{HA}}{K_{HA}} = 10$ der kleinste mögliche Wert von K_{HA} bzw. $K'_{HA} \geqq 10^{-7}$
„ „ „ „ $= 10^2$ „ „ „ „ „ „ „ „ $\geqq 10^{-8}$
„ „ „ „ $= 10^4$ „ „ „ „ „ „ „ „ $\geqq 10^{-9}$
„ „ „ „ $= 10^6$ „ „ „ „ „ „ „ „ $\geqq 10^{-10}$
„ „ „ „ $= 10^8$ „ „ „ „ „ „ „ „ $\geqq 10^{-11}$

Demnach unterscheiden sich die Werte K_{HA} und K'_{HA} an der Grenze der Titrierbarkeit ($K \sim 10^{-11}$) so viel voneinander, dass die Lösung bei $K_{HA} \geqq K_{BOH}$ sich für die Grenze der Titrierbarkeit beim Titrieren mit einer starken Base in derselben Weise verhält wie eine einzige schwache Säure.

Analog lässt sich ableiten, dass bei $K_{BOH} \geqq K_{HA}$ das Gemisch einer Säure und Base sich für die Grenze der Titrierbarkeit beim Titrieren mit einer starken Säure in derselben Weise verhält wie eine einzige schwache Base.

Bei $K_{HA} \cdot K_{BOH} > K_w$ verhält sich die Titration mit einer starken Base wie eine Verdrängungstitration in bezug auf die Base, weil dann die mit dieser Base korrespondierende Säure mit der Dissoziationskonstante K_w/K_{BOH} die schwächere der zwei Säuren ist. Dagegen

wird bei $K_{HA}K_{BOH} < K_w$ die Säure HA in der Titration zuletzt „neutralisiert". Entsprechendes gilt in bezug auf die Titration mit einer starken Säure.

Während die Verhältnisse am oben behandelten Titrationsendpunkt analog zu behandeln sind wie die am zweiten Äquivalenzpunkt zweier Säuren, wollen wir im folgenden den Punkt betrachten, welcher dem ersten Äquivalenzpunkt zweier Säuren entspricht. In bezug auf ein Gemisch einer schwachen Säure der Konzentration C_1 und einer schwachen Base der Konzentration C_2 ergeben sich aus (2) und (7) die diesen Punkt darstellenden Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} \text{a) bei } K_{HA}K_{BOH} > K_w: \\ [cH^+]_m = \sqrt{\left\{K_w + \frac{K_w C_2}{K_{BOH}} \cdot \frac{1-1/\beta}{(1+1/\beta)^3}\right\} \Big/ \left\{1 + \frac{C_1}{K_{HA}} \cdot \frac{1-\sigma}{(1+\sigma)^3}\right\}}, \\ [cH^+]_e = \sqrt{\left\{K_w + \frac{K_w C_2}{K_{BOH}} \cdot \frac{1}{1+1/\beta}\right\} \Big/ \left\{1 + \frac{C_1}{K_{HA}} \cdot \frac{1}{1+\sigma}\right\}}. \\ \text{b) bei } K_{HA}K_{BOH} < K_w: \\ [cH^+]_m = \sqrt{\left\{K_w + K_{HA} C_1 \frac{1-1/\sigma}{(1+1/\sigma)^3}\right\} \Big/ \left\{1 + \frac{K_{BOH} C_2}{K_w} \cdot \frac{1-\beta}{(1+\beta)^3}\right\}}, \\ [cH^+]_e = \sqrt{\left\{K_w + K_{HA} C_1 \frac{1}{1+1/\sigma}\right\} \Big/ \left\{1 + \frac{K_{BOH} C_2}{K_w} \cdot \frac{1}{1+\beta}\right\}}, \\ \text{mit: } \quad \sigma = [cH^+]/K_{HA} \quad \text{und} \quad \beta = [cH^+]K_{BOH}/K_w. \end{array}\right\} \quad (24)$$

Ausser bei den stärksten und bei den schwächsten Säuren und Basen, sind K_w und Eins der Binome klein im Vergleich mit dem anderen Term der Binome. Deshalb darf statt (24) im allgemeinen geschrieben werden:

$$\left.\begin{array}{l} \text{a) bei } K_{HA}K_{BOH} > K_w: \\ [cH^+]_m = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}}{K_{BOH}} \cdot \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{1-1/\beta}{(1+1/\beta)^3} \cdot \frac{(1+\sigma)^3}{1-\sigma}}, \\ [cH^+]_e = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}}{K_{BOH}} \cdot \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{1+\sigma}{1+1/\beta}}. \\ \text{b) bei } K_{HA}K_{BOH} < K_w: \\ [cH^+]_m = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}}{K_{BOH}} \cdot \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{1-1/\sigma}{(1+1/\sigma)^3} \cdot \frac{(1+\beta)^3}{1-\beta}}, \\ [cH^+]_e = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}}{K_{BOH}} \cdot \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{1+\beta}{1+1/\sigma}}. \end{array}\right\} \quad (24')$$

Bei $K_{HA}K_{BOH} \gg K_w$ dürfen die Werte σ und $1/\beta$ und bei $K_{HA}K_{BOH} \ll K_w$ dürfen die Werte $1/\sigma$ und β neben Eins vernachlässigt werden, während sie berücksichtigt werden müssen, wenn $K_{HA}K_{BOH}$ von der-

selben Grössenordnung ist wie K_w. Aber man bekommt auch im letztgenannten Falle im allgemeinen den richtigen Wert leicht durch stufenweise Annäherungsrechnung mit Hilfe der Gleichungen (24). In dem Falle, dass es keinen reellen positiven den Gleichungen (24) genügenden Wert $[cH^+]_m$ gibt, hat die p_H-Veränderung beim Zusetzen von einer starken Säure bzw. Base an der betrachteten Stelle kein Maximum.

Bei $C_1 = C_2$ stellt $[cH^+]_e$ in den Gleichungen (24) und (24') die Wasserstoffionenkonzentration in einem äquimolekularen Gemisch der Säure und Base sowie in einer Ampholytlösung[1]) dar. Im letztgenannten Falle ist die Säuredissoziationskonstante K_{HA} gleich dem Mittelwert:

$$(K_A[A] + K_{A^+}[A^+])/([A] + [A^+])$$

der Säuredissoziationskonstanten des Kations A^+ und des undissoziierten A des Ampholyten, und K_{BOH} ist gleich dem Mittelwert der Basendissoziationskonstanten von A und A^- des Ampholyten. K_{HA} und K_{BOH} sind bei $K_{HA}K_{BOH} \gg K_w$ hauptsächlich von den Dissoziationskonstanten der Ionen A^+ und A^- abhängig, während sie bei $K_{HA}K_{BOH} \ll K_w$ hauptsächlich von den Dissoziationskonstanten des undissoziierten Ampholyten abhängig sind.

In dem Falle, dass die Lösung in einem äquimolekularen Gemisch der genannten Säure und Base eine starke Säure bzw. Base enthält, kann die Menge der letzteren durch potentiometrische Titration bestimmt werden, wenn der Potentialsprung ein diesem $[cH^+]_e$ entsprechendes Maximum hat.

Wenn $C_1 \neq C_2$ ist, stellt bei $K_{HA}K_{BOH} > K_w$ der Wert von $[cH^+]_e$ der Gleichungen (24) und (24') die Wasserstoffionenkonzentrationen an derjenigen Stelle dar, an welcher eine dem Überschuss an Säure bzw. Base über den anderen Komponenten äquivalente Menge starker Base bzw. Säure zu der Lösung zugesetzt worden ist. Dieser Überschuss kann durch Titration bestimmt werden, wenn die Potentialsprungkurve ein dem $[cH^+]_e$ entsprechendes Maximum hat. In Gegenwart einer starken Säure bzw. Base neben der betrachteten Säure und Base, sind zur Ermittelung der Menge dieser starken Säure bzw. Base sowohl der „erste" als der „zweite Äquivalenzpunkt" durch Titration zu bestimmen.

---

[1]) Vgl. SÖRENSEN, Ergebn. d. Physiol. 12 (1912) 495 und KOLTHOFF, I. M., Säure—Basen-Indikatoren, 1932, S. 42.

Abweichend von $[cH^+]_e$ der Gleichungen (24) bei $K_{HA}K_{BOH} > K_w$, stellt $[cH^+]_e$ der Gleichungen (24) bei $K_{HA}K_{BOH} < K_w$ die H^+-Konzentration des Gemisches dar, dessen Konzentration in bezug auf die Säure gleich C_1 und in bezug auf die Base gleich C_2 ist. Denn in diesem Fall ist das Salz der Base als Säure stärker als die Säure HA.

Eine in der Lösung neben der schwachen Säure und Base befindliche Menge starker Säure bzw. Base kann wieder durch Titration ermittelt werden, wenn die Potentialsprungkurve ein Maximum an der bezüglichen Stelle hat. In diesem Falle ($K_{HA}K_{BOH} < K_w$) gibt die Titration bis zum „ersten Äquivalenzpunkt" die Menge der starken Säure bzw. Base direkt an.

In bezug auf das für die Titrierbarkeit starker Säuren bzw. Basen in Gegenwart schwacher Säuren und Basen erforderliche Auftreten von Maximum der p_H-Veränderung an dem betrachteten „ersten Äquivalenzpunkt" gilt das beim Besprechen der stufenweisen Titration zweier Säuren Gesagte. Vorausgesetzt, dass den Bedingungen (12) entsprechend:

$$\left.\begin{array}{c} \text{a) bei } K_{HA}K_{BOH} > K_w: \\ C_1 \text{ und } C_2 \gg K_{HA} \text{ und } K_{BOH}. \\ \text{b) bei } K_{HA}K_{BOH} < K_w: \\ C_1 \text{ und } C_2 \gg K_w/K_{HA} \text{ und } K_w/K_{BOH}, \end{array}\right\} \quad (25)$$

tritt demnach ein Maximum auf, wenn:

$$\left.\begin{array}{l} K_{HA}/K'_{HA} \text{ bzw. } K'_{HA}/K_{HA} > RC_1/C_2 \text{ bei } C_1 > C_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad > RC_2/C_1 \text{ bei } C_2 > C_1. \end{array}\right\} \quad (26)$$

R ist von C_1/C_2 in derselben Weise abhängig, wie in der stufenweisen Titration zweier Säuren (S. 246): Er wächst von dem Werte 13·93 in einem äquimolekularen Gemisch der Säure und Base bis 27 beim unendlichen Überschuss des anderen Komponenten.

Durch Einsetzen von $K_w/K_{BOH} = K'_{HA}$ bekommt man die Bedingungen in der Form:

$$\left.\begin{array}{l} \text{a) bei } K_{HA}K_{BOH} > K_w: \\ K_{HA}K_{BOH}/K_w > RC_1/C_2 \text{ bei } C_1 > C_2 \\ \qquad\qquad\qquad > RC_2/C_1 \text{ bei } C_2 > C_1. \\ \text{b) bei } K_{HA}K_{BOH} < K_w: \\ K_{AH}K_{BOH}/K_w < C_2/C_1R \text{ bei } C_1 > C_2 \\ \qquad\qquad\qquad < C_1/C_2R \text{ bei } C_2 > C_1. \end{array}\right\} \quad (25')$$

Im Falle $C_1 = C_2$ bekommt man demnach für die Titrierbarkeit einer starken Säure bzw. Base in einem äquimolekularen Gemisch von einer Säure und Base oder in Gegenwart eines Ampholyten mit den Dissoziationskonstanten K_{HA} und K_{BOH} die Bedingung[1]):

$$\left.\begin{array}{c} \text{a) bei } K_{HA}K_{BOH} > K_w: \\ K_{HA}K_{BOH}/K_w > 13{\cdot}93 \\ \text{b) bei } K_{HA}K_{BOH} < K_w: \\ K_{HA}K_{BOH}/K_w < 1/13{\cdot}93. \end{array}\right\} \quad (25'')$$

In diesem Falle hat die Pufferkapazität ein Maximum, wenn:

$$K_w/13{\cdot}93 < K_{HA}K_{BOH} < 13{\cdot}93\ K_w. \quad (26)$$

Das Minimum der Pufferkapazität ist um so deutlicher, je mehr das Produkt $K_{HA}K_{BOH}$ von K_w abweicht. In diesem Verhalten entspricht das Minimum der Pufferkapazität der Breite des Maximums der Dissoziationsrestkurve von MICHAELIS[2]), welche Kurve den undissoziierten Anteil des Ampholyten darstellt. Wie MICHAELIS gezeigt hat, tritt bei $K_{HA}K_{BOH} < K_w$ das Maximum dieser Kurve um so breiter auf, je mehr $K_{HA}K_{BOH}$ von K_w abweicht. Auch für die Werte $K_{HA}K_{BOH} > K_w$ lässt sich zeigen, dass das Maximum der den dissoziierten Anteil des Ampholyten darstellenden Kurve um so breiter auftritt, je mehr $K_{HA}K_{BOH}$ von K_w abweicht.

Um die Pufferkapazität, welche die Titrationsgenauigkeit angibt, zu berechnen, muss an der Grenze der Titrierbarkeit die Gleichung (20) in ihrer exakten Form angewendet werden. In dem Falle, dass die Voraussetzungen der Titrierbarkeit gut erfüllt sind, bekommt man die Pufferkapazität genügend genau mit Hilfe der der Gleichung (17) entsprechenden Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{c} \text{a) bei } K_{HA}K_{BOH} > K_w: \\ P = 4{\cdot}6\sqrt{\dfrac{K_w}{K_{HA}K_{BOH}}C_1C_2}. \\ \text{b) bei } K_{HA}K_{BOH} < K_w: \\ P = 4{\cdot}6\sqrt{\dfrac{K_{HA}K_{BOH}}{K_w}C_1C_2}. \end{array}\right\} \quad (27)$$

Wenn die Konzentration der zu titrierenden starken Säure bzw. Base mit C bezeichnet wird, ist der in Prozent berechnete Titrationsfehler

[1]) Vgl. KILPI, Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 441. [2]) MICHAELIS, L., Die Wasserstoffionenkonzentration, 1922. S. 54.

gleich $P\Delta p_{cH} 100/C$ bei einer Genauigkeit von Δp_{cH} der Endpunktsbestimmung.

Die obigen Gleichungen stellen die Beziehungen der Titration in Ampholytlösungen dar, wenn $C_1 = C_2$ ist. Die Dissoziationskonstanten K_{HA} und K_{BOH} in den Gleichungen sind als die wirklichen Dissoziationskonstanten anzusehen, wie sie Bjerrum[1]) gedeutet hat. Aber auch beim Rechnen mit den Hydrolysenkonstanten $K'_{HA} = K_w/K_{BOH}$ und $K'_{BOH} = K_w/K_{HA}$ statt der wirklichen Dissoziationskonstanten stellen die Gleichungen die Beziehungen der Titration richtig dar.

Auf Grund des oben Angegebenen lässt sich zeigen, dass bei $K_{HA}K_{BOH} > K_w$ beim Bestimmen der Dissoziationskonstante der Säure bzw. der Base aus dem Hydrolysengrad des Na- bzw. des HCl-Salzes des Ampholyten sich die genannten Hydrolysenkonstanten statt der wirklichen Dissoziationskonstanten ergeben. Bei $K_{HA}K_{BOH} < K_w$ würde man die wirklichen Dissoziationskonstanten bekommen. Denn die Messung des Hydrolysengrades gibt die Dissoziationskonstante der schwächeren Säure bzw. Base des Gemisches an: Z. B. aus dem Hydrolysengrad des Na-Salzes berechnet sich bei $K_{HA}K_{BOH} > K_w$ die „Dissoziationskonstante“ $K'_{HA} = K_w/K_{BOH}$ und bei $K_{HA}K_{BOH} < K_w$ die wirkliche Dissoziationskonstante K_{HA} der Säure HA.

Die experimentellen Untersuchungen der Ampholytlösungen sind im Gange.

---

[1]) Bjerrum, Z. physik. Chem. **104** (1923) 147.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.
Oktober 1935.

Bücherschau.

Biltz, W., Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig: L. Voss 1934. X + 338 S. mit 54 Abb. und einer Tabellen-Beilage. Geh. 22.50 RM., geb. 24.— RM.

Das vorliegende Buch bringt im Anschluss an mehr als 40 Einzelarbeiten des Verfassers gemeinsam mit seinen zahlreichen Schülern eine umfassende Darstellung der heutigen allgemeinen und speziellen Erkenntnisse einer Raumchemie der festen Stoffe. Schon 1929 hatte BILTZ in seiner schönen Abhandlung „Zur Kenntnis des Volumengesetzes der festen Stoffe“ (in den Nachr. Ges. Wiss. Göttingen) in grossen Linien die Anwendung der Additivitätsregel auf die Molekularvolumina fester Stoffe bearbeitet; die vorliegende ausführliche Schrift bedeutet gewissermassen die Krönung des ganzen reichen Erfahrungsschatzes. Im einzelnen gibt das Werk zunächst in Form übersichtlicher Tabellen die speziellen Molekularvolumina von etwa 1800 Stoffen für den absoluten Nullpunkt wie für die Messungstemperatur der Dichte an. Das hauptsächlichste Interesse erregt aber der zweite Abschnitt, in welchem in grösster Ausführlichkeit die allgemeinen Beziehungen der Molekular- und Atomvolumina zu Feldwirkungen, die Packungseffekte sowie die „Linearbeziehungen“ beim Vergleich der Molekularvolumina von Halogeniden und Chalkogeniden (das sind die Verbindungen der Metalle mit *O, S, Se, Te*) behandelt werden. Ein besonderes Kapitel geht alsdann auf die Rauminkremente der Kationen und Anionen ein, sowie auf deren Zusammenhänge mit der Stellung im periodischen System und mit den strukturell ermittelten Ionenradien. Auch die Änderungen der Volumeneigenschaften beim Übergang vom Kation ins Metallatom bzw. vom Kation ins Atom und in die Anionenform bei Halb- und Nichtmetallen gehören in diesen Zusammenhang. Ganz besonders interessant sind die Volumeninkremente aber bei intermetallischen Verbindungen und bei Übergangstypen zu salzartigen Verbindungen. Für den Kristallographen sehr bemerkenswert erscheinen vor allem die Kapitel über Polysterismus und Isosterismus (Gleichräumigkeit), über morphotrope Beziehungen, z. B. in homologen Reihen, das Theorem der „bevorzugten Volumina“, über Kugelmodelle, das NIGGLIsche Auswahlprinzip, Volumen- und Radienadditivität usw. Hier findet gerade der Kristallograph eine Fülle wichtigster Anregungen und Aufschlüsse.

Der dritte Hauptabschnitt des Buches bringt im ersten Kapitel eine besondere Betrachtung der Volumeneigenschaften tiefsiedender Stoffe, im zweiten eine solche der organischen Stoffe, im dritten über die raumchemischen Auswirkungen von Packungseffekten bei Sauerstoff- und Fluorverbindungen, insbesondere Verbindungen des Typus des Rutils, Fluorits, Cristobalits, des Perowskits, der Spinelle und des Chrysoberylls. Ein Anhang bringt eine besonders interessante Anwendung des Prinzips der Raumadditivität auf die glasigen Silikate. Das Schlusskapitel behandelt alsdann typische Komplexverbindungen, vor allem die Hydrate, Ammoniakate usw.

Der reiche Inhalt des Buches kann aus einer solchen Übersicht nicht hinreichend erkannt werden, um zu verstehen, welch eine ausserordentlich umfangreiche und nutzbringende Arbeit in den Ergebnissen des Verfassers und seiner Schüler enthalten ist. Vielmehr muss es dem Studium der Leser anempfohlen werden, welche Fülle von Anregungen sie aus dem gebotenen Stoffe jeweils für ihr eigenes Arbeitsgebiet entnehmen können. Wir müssen dem Verfasser und seinen Mitarbeitern

aufrichtig dankbar sein, dass in der vorliegenden Schrift so klar und übersichtlich dieses riesige Material gesichtet wurde und die gründlichste Erörterung der tieferen Gesetzmässigkeiten gegeben worden ist. *W. Eitel.*

de L. Kronig, R., The optical Basis of the Theory of Valency. (The Cambridge Series of Physical Chemistry. Herausgegeben von E. K. Rideal.) Cambridge: University Press. 1935. X und 246 S. s 16.— net.

Wer weiss, welche Rolle die Spektroskopie bei der Aufklärung des chemischen Valenzbegriffes gespielt hat und wer die wichtigen Beiträge des Verfassers auf dem Gebiete der Molekül- und Röntgenspektren kennt, wird mit Interesse zu diesem Buche greifen, und er wird dies Interesse nicht enttäuscht finden. Die Darstellung ist anschaulicher, als man es im allgemeinen bei Büchern findet, die von Theoretikern verfasst sind. Sie ist auch für den vorwiegend experimentell eingestellten Physikochemiker ohne weiteres lesbar. Von den Rechnungen sind meist nur die Ergebnisse gebracht. Das Buch gibt einen ausgezeichneten Überblick und ist zur Einführung sehr geeignet. Andererseits sind natürlich für die selbständige Arbeit auf diesem Gebiete Kenntnisse und Fertigkeiten erforderlich, die in diesem Buche weder vorausgesetzt noch vermittelt werden. *K. F. Bonhoeffer.*

Pohl, R. W., Einführung in die Physik. Bd. II, Elektrizitätslehre. 4. Aufl. Berlin: Julius Springer 1935. 268 S. 497 Abb. im Text. Geb. 13.80 RM.

Das vorliegende Werk gehört zu den meistbeachteten Neuerscheinungen auf dem Gebiete der physikalischen Lehrbücher. Seinen Wert und seine praktische Brauchbarkeit hat es schon allein durch die rasche Aufeinanderfolge der Auflagen längst bewiesen.

Die vorliegende vierte Auflage stellt eine wesentliche Neubearbeitung dar. Zwar ist die charakteristische Art des Aufbaues unverändert geblieben, aber der Stoff ist in vielen Teilen anders angeordnet und neu dargestellt. Natürlich wurden dabei auch neue Forschungsergebnisse in angemessener Form eingearbeitet, doch ist eine Vermehrung der Seitenzahl vermieden worden. Die Zahl der Figuren, die in ihrer äusserst charakteristischen Ausführung einen Hauptreiz des Buches ausmachen, ist von 393 auf 497 vermehrt worden, wobei durch ein Verkleinern einiger der älteren Figuren Platz für neue gewonnen worden ist. *M. Czerny.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 35. 1200